كيمياء الالبان

الاستاذ الدكتور

جاسم محمد

الجزء الأول





دار البداية ناشرون وموزعون

قال تعالى: ﴿قُل لَّوْ كَانَ ٱلْبَحْرُ مِدَادًا لِّكَلِمَٰتِ رَبِّى لَنَفِدَ ٱلْبَحْرُ قَبْلَ أَن تَنفَدَ كَلِمَٰتُ رَبِّى وَلَوْ جِئْنَا بِمِثْلِهِۦ مَدَدًا ﴿١٠٩﴾﴾

كيمياء الألبان

الجزء الأول

كيمياء الألبان

الجزء الأول

الاستاذ الدكتور
جاسم محمد جندل

الطبعة الأولى
2014م /1435 هـ



دار البداية ناشرون وموزعون

المملكة الأردنية الهاشمية
رقم الإيداع لدى دائرة المكتبة الوطنية (2013/7/2677)



الطبعة الأولى

2014م /1435 هـ



دار البداية ناشرون وموزعون
عمان – وسط البلد – تلفاكس 4640679 6 962+
ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن
Info.daralbedayah@yahoo.com
خبراء الكتاب الأكاديمي

ISBN: 978-9957-82-293-4 (ردمك)

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

إن الحمد لله نحمده ونستعينه ونستهديه ونستغفره ونعوذ بالله من شرور أنفسنا ومن سيئات أعمالنا من يهديه الله فهو المهتدي ومن يضلل فلن تجد له ولياً مرشدا وأشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له وأن محمد عبده ورسوله أما بعد، يا مولاي يا حبيبي يا إلهي يارب العالمين ربي قد وهبتني ذرة من العلم من غير حول مني ولا قوة فلك الحمد ولك الشكر، رب اوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن اعمل صالحا ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين، أسالك يا الله لا تحرمني من لذة النظر إلى جمال وجهك الكريم يوم المزيد، اللهم أني اشهد أني احبك، اللهم أني أتوق لرؤيتك، اللهم أني أحب النظر إليك يا بديع السموات والأرض ياذا الجلال والإكرام ياحي يا قيوم، يا حبيبي يالله لا تحرمني ذلك أرجوك يا مولاي إليك يارسول الله يا حبيبي ويا مهجة فؤادي ويا من أتوق لرؤيتك وتقبيل يدك عند الحوض وأشرب من يديك الكريمتين الشريفتين شربة ماء لا أظمأ بعدها أبداً يا من علمتنا ويا من بشرتنا ويا من هديتنا ويا من كنت رحمة لنا ويا صاحب أحن قلب وأرق فؤاد يا من ضحيت لنعيش ويا من تعذبت لنسعد ويا من صبرت وصابرت وعلّمت وفقّهت ويا من نسأل الله تعالى أن يحشرنا في لوائك وأن يكون لنا منزل بجوارك إليك يا حبيبي يارسول الله صلى الله وسلم وبارك الله عليك وعلى آل بيتك الأطهار وأصحابك أجمعين ومن تبعك بإحسان إلى يوم الدين إليكما يا أحبتي إلى من أسال الله سبحانه وتعالى أن يجعلهما في أعلى عليين مع النبيين والصديقين والشهداء والصالحين وحسن أولئك رفيقا رب أغفر لهم وارحمهما كما ربياني صغيرا والداي إلى حسنة الدنيا التي غمرتني بالمودة والسكينة والرحمة إلى التي شاركتني حياتي حلوها ومرها سهلها وصعبها إلى التي ووفرت لي من سبل الحياة والرضا والسعادة والتي صبرت وتعبت وسهرت الليالي وتحملت وعانت وساندت ووقفت مني المواقف العظيمة دوما وابدأ لي التي لولاها لما وجد هذا العمل طريقه للوجود ما لم يكن مطلوبا منك شريكة حياتي في الدنيا والآخرة إن شاء الله زوجتي إلى زينة الحياة الدنيا الذين أدعو الله أن يرضى عنهم فلا يسخط عليهم أبدا إلى أملي الكبير وحبي العظيم وفلذة كبدي ومهجة فؤادي وحاملي رايتي من بعدي ومستقبلنا إن شاء الله تعالى

أولادي واحفادي إلى الذين أتمنى هم السعادة في الدنيا والآخرة وأن يجمعنا سوياً في رحمته ورضوانه في جنات النعيم ولا يتخلف أحدا عنا برحمته ورضوانه أخواني واخواتي وعائلاتهم وذوي أرحامنا إليكم جميعاً أيها المسلمين والمسلمات والمؤمنين والمؤمنات الأحياء منهم والأموات ومن هم حق علينا إلى يوم الحساب والى الذين أسأت إليهم وآذيتهم وظلمتهم ساحموني فقد سامحت كل من أساء إلي وظلمني وجعلت ثواب إساءتهم وظلمهم لي زكاة لي ادخرها عند الله عز وجل إلى جميع البشر الذين شاركتهم الحياة إليكم جميعا أهدي ثواب هذا العمل لا أقول لكم إلا جزاكم الله خيرا أسال الله العلي القدير لكم جميعا الرحمة والرضوان والجنة بجانب رسول الله صلى الله عليه وسلم في الفردوس الأعلى وانه على كل شئ قدير وبالإجابة جدير "وَالَّذِينَ آمَنُوا وَاتَّبَعَتْهُمْ ذُرِّيَّتُهُم بِإِيمَانٍ أَلْحَقْنَا بِهِمْ ذُرِّيَّتَهُمْ وَمَا أَلَتْنَاهُم مِّنْ عَمَلِهِم مِّن شَيْءٍ كُلُّ امْرِئٍ بِمَا كَسَبَ رَهِينٌ" الطور\21، جعلنا الله تعالي منهم أجمعين أسأل الله تعالى أن يكتب ثوابه لكاتبه وناشره وقارئه وكل من ساعدوني سواء بطريق مباشر أو غير مباشر بدون علمهم وأن ينفعهم هذا العمل في دينهم ودنياهم ويلهمهم دعوة صالحة يدعونها لي بظهر الغيب والله الهادي إلى سواء السبيل والله من وراء القصد الله اكبر ولله الحمد وله المنة على نعمة تأليف كتاب كيمياء الالبان يتضمن دراسة تأثير العوامل المؤثرة على تركيب الحليب ،كربوهيدرات الحليب وخاصة سكر اللاكتوز والتغيرات بفعل المعاملات الحرارية، بروتينات الحليب كالكيزينات وبروتينات الشرش والتغيرات الحاصلة بفعل المعاملات المختلفة، لبيدات الحليب تركيبها وتصنيفها وفصلها والتخليق الحيوي لمكوناتها والطعوم الغريبة الناتجة عنها وتاثير عمليات التصنيع عليها، فيتامينات الحليب، معادن الحليب، انزيمات الحليب وتخمرات الحليب وأقول والحق أقول بأنه ليس لي فضل في هذا العمل المتواضع سوى الفضل والمنة من الله الذي ألهمني ومنحني نعمة الاهتمام بالقراءة وألهمني الجمع والتنسيق والإعداد والتأليف وما أبغي من وراء ذلك سوى رضى الله والطمع في جنته وان اخرج من هذه الدنيا وقد أفدت الناس واستفدت وأن يكون هذا العمل لي صدقة جارية بإذنه تعالى تعينني على أهوال يوم القيامة وشدته وأسأل الله أن يجعل لي أجرا في هذا العمل اقتسمه أنا والذين أخذت عنهم معلومات من مؤلفاتهم وكتبهم ومن شبكة الانترنيت وكل من ساعدوني سواء بطريق مباشر أو غير مباشر بدون علمهم انه عليم بذات الصدور ولما كنت بشرا ضعيفا فقيراً إلى رحمة ربي خطّاءً تواباً فأنى أسال إخوتي أن يوجهونني إذا ما رأوا في هذا الكتاب خطأً أو سهواً أو ضعفاً مني في فهم شيء من قوانين الله تعالى أو تقصير أو

خطأ علمياً في نقل أو تحرّ أو تفسير أو اجتهاد خاطئ أو تقصير وهم مني جزيل الشكر والتقدير فالمسلم للمسلم كالبنيان المرصوص يشد بعضه بعضا وإني أسال الله تعالى أن يكون عملنا هذا خالصاً لوجهه تعالى ومتقبلا وان يكون في ميزان حساناتنا "يَوْمَ لَا يَنفَعُ مَالٌ وَلَا بَنُونَ، إِلَّا مَنْ أَتَى اللَّهَ بِقَلْبٍ سَلِيمٍ" الشعراء\88،89 إني لا أنتظر من إخواني المؤمنين إلا كل مساعدة وعون وتوجيه فذلك لان الله قال فيهم "إِنَّمَا الْمُؤْمِنُونَ إِخْوَةٌ فَأَصْلِحُوا بَيْنَ أَخَوَيْكُمْ وَاتَّقُوا اللَّهَ لَعَلَّكُمْ تُرْحَمُونَ" الحجرات\10، واني أسال الله العظيم أن يلحقنا بإخواننا المؤمنين الصالحين" رَبَّنَا اغْفِرْ لَنَا وَلِإِخْوَانِنَا الَّذِينَ سَبَقُونَا بِالْإِيمَانِ وَلَا تَجْعَلْ فِي قُلُوبِنَا غِلًّا لِّلَّذِينَ آمَنُوا رَبَّنَا إِنَّكَ رَؤُوفٌ رَّحِيمٌ" الحشر\10، ولا أدعو إلا كما دعا يوسف عليه السلام وعلى رسولنا الصلاة والسلام "رَبِّ قَدْ آتَيْتَنِي مِنَ الْمُلْكِ وَعَلَّمْتَنِي مِن تَأْوِيلِ الْأَحَادِيثِ فَاطِرَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ أَنتَ وَلِيِّي فِي الدُّنْيَا وَالْآخِرَةِ تَوَفَّنِي مُسْلِمًا وَأَلْحِقْنِي بِالصَّالِحِينَ" يوسف\101 واني أدرك تماما إن هذه تجربة جديدة علي ولذلك اسأل من إخوتي ألا يؤاخذوني إذا ما وجدوا خطا أو سهو أو تحليلاً خاطئاً فقد اجتهدت ما استطعت ولا أقول إلا كما قال شعيب عليه السلام وعلى رسولنا الصلاة والسلام" إِنْ أُرِيدُ إِلاَّ الإِصْلاَحَ مَا اسْتَطَعْتُ وَمَا تَوْفِيقِي إِلاَّ بِاللّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ" هود\88، وأسأل الله سبحانه وتعالى أن ينزع الكبر والكبرياء والفخر والتفاخر من قلوبنا وان يجعل كل حركاتنا وسكناتنا وانفاسنا وكل ما وهبنا خالصا لوجهه الكريم وان ينزع الغرور وفتنة العلم من قلوبنا ونفوسنا انه على كل شيء قدير وبالإجابة جدير والله تعالى ولي التوفيق.

الفصل الأول

تركيب الحليب والعوامل المؤثرة عليه

تركيب الحليب والعوامل المؤثرة عليه

الحليب الخام هو الإفراز اللبني الطازج الذي يحصل عليه من الحلب الكامل لحيوان سليم الخالي من اللبأ والمأخوذ خلال 5 أيام بعد الولادة و15 يوما قبل الولادة، ويعتبر من المواد الغذائية الأساسية لاحتوائه على العديد من المكونات الغذائية بكميات ونوعيات مختلفة والذي تتأثر مكوناته نتيجة العديد من العوامل الوراثية والبيئية المحيطة بالحيوان ويعد الحليب وسطاً غذائياً جيداً لنمو الكثير من الأحياء المجهرية الذي تدخل آلية من خلال مراحل الإنتاج والتصنيع والتعبئة والخزن والتسويق وتعد بكتريا حامض اللاكتيك من اكثر الأحياء المجهرية التي لها القابلية للنمو جيدا في الحليب ومشتقاته لذلك تتطور حموضة الحليب بعد عملية الحلب.

أ) مكونات الحليب الرئيسية

1. الماء: هي مكونات الوسط الذي فيه مكونات الحليب الأخرى إما مذابة أو معلقة ومعظمها حرة ونقط كميات قليلة بشكل مرتبط، فالمرتبطة بواسطة بروتينات الحليب والفوسفولبيدات ونسبة الدهن إلى الماء في الحليب تختلف مع اختلاف الأجناس ومرحلة الحلب.
2. لبيدات أو دهن الحليب: معظم الدهن في الحليب موجود في هيئة حبيبات صغيرة الذي معدل قطرها من 2-5 ميكرون في الحجم ومداها من 0.1- 22 ميكرون وهو مستحلب من نوع زيت في ماء وسطح الحبيبات الدهنية مغطى بواسطة طبقة ممتصة من مواد تعرف غلاف حبيبة الدهن ويحتوي الغلاف على الفوسفولبيدات والبروتينات بشكل معقد وثبات مستحلب الدهن كما أن الغلاف يمنع حبيبات الدهن من الانفصال عن بعضها البعض الآخر ويمكن هدم المستحلب بواسطة التحريك بدرجة حرارة منخفضة والتسخين والانجماد وعندما يترك الحليب بدون اضطراب حيث يحصل ارتفاع الحبيبات الدهنية إلى السطح لتكوين طبقة قشطة وسمك طبقة القشطة تكون مرتفعة محتوى الدهن وحجم الحبيبات الدهنية كبير نسبيا مثل حليب الجاموس عندما يقارن مع حليب الأبقار، كيمياويا فأن دهن الحليب مركب من عدد من استرات الكلسيريد للأحماض الدهنية وعند التحلل المائي، فأن دهن

الحليب هو خليط من الأحماض الدهنية والكلسيرول ودهن الحليب هو خليط من الدهون الحقيقية والذي لا تملك نقطة انصهار حادة والأحماض الدهنية مشبعة أو غير مشبعة والأحماض الدهنية المشبعة ثابتة نسبيا ومن ناحية أخرى فان الأحماض الدهنية غير المشبعة تلعب دوراً مهماً في الصفات الفيزيوكيمياوية من دهن الحليب.

3. بروتينات الحليب: من المكونات المعقدة في الحليب هي مهمة لخلايا الجسم وتتركب من عدد كبير من الأحماض الأمينية وبعضها تكون أساسية والأخرى غير أساسية، الأحماض الأمينية الأساسية ضرورية في الغذاء لتكوين بروتينات الجسم وعند التحلل المائي، فأن البروتينات هي خليط من الأحماض الأمينية والبروتينات مكونة من الكيزينات وبيتا لاكتوكلوبيوليات والفا لاكتالبيومين ويوجد الكيزين فقط في الحليب وموجود بشكل معقد فوسفوكيزينات الكالسيوم وموجود بحاله غروية ويكون اكثر من 80% من البروتينات الكلية في الحليب ويمكن أن تترسب بواسطة الحامض، المنفحة، الكحول، الحرارة والتركيز ويتركب الكيزين من ألفا، بيتا، كاما كيزين والطبيعة غير المتجانسة من ألفا كيزين يمكن الحصول عليها من الهجرة في المجال الكهربائي، ألفا كيزين من مكونات حبيبة الكيزين المسؤولة عن ثبات الحبيبات في الحليب، فأن ألفا كيزين مركب من ألفا – أس– كيزين المترسب بواسطة أيون الكالسيوم تحت بعض الظروف ويسمى الكيزين الحساس للكالسيوم calcium casein– sensitive وكابا كيزين ويسمى الكيزين غير الحساس للكالسيوم calcium insensitive-casein الذي لا يترسب بواسطة أيون الكالسيوم وكابا– كيزين غني بالكربوهيدرات مقارنة مع الكيزينات الأخرى وهو الجانب المهم لفعل الرنين إما بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبليومين تعرف بروتينات الشرش whey protein أو بروتينات المصل وهي توجد في حاله غروية والذي تتخثر بواسطة الحرارة.

4. سكر الحليب: وهو ما يطلق عليه سكر اللاكتوز وهو يوجد فقط في الحليب وبشكل محلول حقيقي في الحليب وعند التبلور من الماء فهو يكون بلورات صلبة وهو سدس حلاوة السكروز وهو المسؤول عن عيب القوام الرملي sandiness في الايس كريم أو الحليب المكثف المحلى أما كيمياويا فأن اللاكتوز يحدث بشكل إما ألفا لاكتوز أو بيتا لاكتوز وكلاهما تحدث إما بشكل anhydrate أو hydrate وهو يتخمر

بواسطة البكتريا لينتج حامض اللاكتيك والأحماض العضوية الأخرى وهي مهمة في إنتاج منتجات الحليب المتخمرة وفي تلف الحليب ومنتجاته بواسطة الحموضة.

5. **الرماد:** الرماد أو ما يطلق عليه المواد المعدنية وهي المواد المعدنية أو أملاح الحليب الموجودة بكميات قليلة في الحليب والذي لها تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية والقيمة الغذائية للحليب فأن مكونات الحليب الرئيسية هي تلك المواد المعدنية الموجودة بكميات قليلة منها البوتاسيوم، الصوديوم، المغنيسيوم، الكالسيوم، الفوسفات، السترات، الكلوريد، الكبريتات والبيكربونات والعناصر النادرة الذي تتضمن كل العناصر الأخرى والأملاح المعدنية للحليب ويمكن تقديرها بما يسمى الحرق الحامض أو القلوي وهي وجزء منها بشكل محلول حقيقي بينما الجزء الآخر بشكل محلول غروي.

ب) المكونات الثانوية للحليب

1. **الفوسفولبيدات:** هناك ثلاثة أنواع من الفوسفولبيدات في الحليب هي الليسيثين، السيفالين والسفنجوميلين فأن الليسيثين يتكون من المكونات المهمة لغلاف حبيبة الدهن والذي تعطي دسامة الطعم في الحليب ومنتجات الألبان الأخرى وهي حساسة جدا لتغيرات التاكسدية مما تسبب الطعم المعدني والمتاكسد وهي عوامل مستحلبة ممتازة وهي تثبت مستحلب دهن الحليب.
2. **الكولسترول:** يوجد بشكل محلول حقيقي في الدهن وجزء من معقد غلاف حبيبة الدهن وفي تكوين معقد مع البروتين في الجزء غير الدهني للحليب.
3. **الصبغات pigments:** وهي إما ذائبة بالدهن مثل الكاروتين والزانثوفيل أو ذائبة في الماء مثل الرايبوفلافين فالكاروتين هو مادة ملونة من الأوراق الخضراء المتمثل بالكلوروفيل والكاروتين هو مادة نتية ذات لون أسمر محمر والذي يكون ذائب في الدهن ومسؤول عن اللون الأصفر في الحليب والقشطة والزبد والسمنة ومنتجات الحليب الغنية بالدهن بالإضافة إلى ذلك تعزى إلى اللون في حليب الأبقار، يعمل الكاروتين كمضاد للأكسدة ومولد لفيتامين، فأن جزيئة واحدة من بيتا كاروتين تنتج جزيئتين من الفيتامين بينما ألفا كاروتين ينتج جزيئة واحدة من الفيتامين وتختلف

الحيوانات اللبونه في سعتها لنقل الكاروتين من العلف إلى دهن الحليب وبعض السلالات مثل الجرنسي والجرسي الذي تنتقل أكثر كاروتين من علفها إلى دهن الحليب من الجاموس لأنها لا تملك تلك القابلية مما يجعل حليب الجاموس ابيض ومحتوى الكاروتينويدات في حليب الجاموس يتراوح من0,35- 0,48 ميكروغرام\غم بينما ذلك في حليب الأبقار مرتفع إلى 30 ميكروغرام\ غم فالرايبوفلافين ذات لون أصفر مخضر الذي يعطي صفة اللون للشرش والذي يطلق عليه سابقا lactochrome, lactoflavin الذي يستعمل بدلاً من الرايبوفلافين.

4. **الإنزيمات:** وهي عوامل مساعدة حيوية الذي تسرع أو تعيق التغيرات الكيمياوية بدون ترسيبها في التفاعل والإنزيمات هي ذات طبيعة بروتينية وهي متخصصة في عملها وغير نشطة بواسطة الحرارة وبعض الإنزيمات تملك درجة تثبيط ومن إنزيمات الحليب المهمة هي الاميليز أو ما يطلق عليها ديازتيزdiastase الذي تحلل النشأ واللايبيز الذي يشقق الدهن ويؤدي إلى إنتاج الطعم الزنخ والفوسفاتيزات الذي لها القدرة أن تشقق بعض استرات حامض الفوسفوريك ويستفاد من الفوسفاتيز القلوي في قياس كفاءة عملية البسترة والبروتيز وهو الإنزيم الذي يحلل البروتين، اللاكتوبيروكسيديز والكاتاليز الذي تحلل بيروكسيد الهيدروجين.
5. **الفيتامينات:** توجد في الغذاء بكميات قليلة جدا وهي مهمة للصحة والنمو للكائنات الحية وهناك حوالي 25 فيتامين وهي توجد في الحليب وهي إما ذائبة في الدهن مثل A, D,E,K أو ذائبة في الماء مثل حامض الاسكوربيك، الثيامين، الرايبوفلافين، البيريدوكسين، النياسين، حامض الفوليك، حامض البانتوثينيك، البايوتين السيانوكوبالامين.

العوامل المؤثرة على الإنتاج والتركيب الكيمياوي للحليب

إن من ابرز مشاكل إنتاج الحليب وتركيبة الكيمياوي هو عدم توفر المراعي والأعلاف الخضراء والمركزة بالكمية والنوعية المناسبة لزيادة إنتاج الحليب مما أدى ذلك إلى حدوث عجز كبير في إنتاج الحليب وتتحكم الظروف البيئية في حوالي 70% من إنتاج الحليب و30% تعتمد على العوامل الوراثية ولغرض زيادة إنتاج الحليب لابد من إيجاد مصادر

علفية جديدة لسد الاحتياجات اليومية من العلف فإن قلة العلف المتاح يعتبر من أهم أسباب انخفاض إنتاجية الأبقار من الحليب وقلة الموارد العلفية الذي سببها عدم انتظام سقوط الأمطار وعدم الاستفادة من المخلفات الزراعية والصناعية الذي تعتبر مصدراً هاماً لانتاج العلف ومن العوامل المؤثرة على إنتاج الحليب وتركيبة الكيمياوي هي:

1. **تأثير التغذية:** العلف الأخضر يزيد من إنتاج الحليب وتغذية الأبقار على علف مركز ونخالة الحنطة والقش والبرسيم لا تسبب فروقات معنوية في معدل إنتاج الحليب وزيادة العلف المركز يزيد من تكاليف إنتاج الحليب الذي من الضروري معرفة مدى كمية العلف المركز في العليقة التي يمكن استبدالها بالعلف الأخضر حيث تقل كمية الحشائش الجافة والمركزة المستهلكة عند تقييم العلف الأخضر بمقدار 21% و11% ويكون معدل إنتاج الحليب الأسبوعي واليومي هو 21 كغم\بقرة و 3 كغم\بقرة عندما تتناول علف مركز مع علف اخضر حيث تكون نسبة الدهن والمواد الصلبة اللادهنية هي 4,66% و8,92% في الحالة الأولى أو 4,44% و8,71% في الحالة الثانية ويلاحظ من ذلك إن تناول الحشائش الجافة والأعلاف الخضراء بمقدار 7 كغم\بقرة يسبب انخفاض في العلف المركز نحو 11,3% والحشائش الجافة نحو 21,3% بدون أي تأثير على إنتاج الحليب وتركيبة الكيمياوي فإن تناول العلف الخشن مثل الدريس والتبن في تغذية الأبقار ليلاً أثناء فصل الصيف يعيد الأبقار إلى نشاطها الطبيعي كما إعطاء الحيوان العلف الحيواني لاكثر من وجبتين أثناء النهار يؤدي إلى إنتاجها الطبيعي وتعتبر الذرة من افضل الأعلاف لتغذية الأبقار الحلوبة في فصل الصيف والشتاء بسبب احتوائها على كمية مرتفعة من النشأ ويمكن إعطاء العشب الأخضر الذي يدخل ضمن علائق الأبقار بشكل سايلج للمحافظة على إنتاج الحليب وانخفاض تكاليف العلف المركز، إنتاج الحليب له علاقة مع مستوى العلف قبل وبعد الولادة، إن تحديد العلف قبل الولادة يعمل كمحفز لتحسين تناول العلف بعد الولادة لذلك فأن التركيب الكيمياوي للحليب وخاصة الدهن والبروتين لها علاقة مع مستوى التغذية خلال الفترة قبل الولادة وهناك تأثير غير معنوي لمستوى التغذية قبل الولادة على محتوى سكر اللاكتوز لأن افرازه لا يعتمد على أي تأثير غذائي بل يعتمد على كمية الحليب في الضرع، الأبقار منخفضة الإنتاج تملك محتوى مرتفع من اللاكتوز مقارنة مع عالية الإنتاج، محتوى الدهن

في الحليب يتأثر عكسيا بواسطة المستويات المرتفعة من العلف المركز خلال موسم الحلب بينما البروتين يمكن زيادته مع زيادة كمية العلف المركز الذي يتناوله الحيوان، إنتاج حليب أبقار الهولستاين والفريزيان في منشئها الأصلي يتراوح ما بين 59,8– 7813 كغم ولموسم حلب 3,5 يوم ونسبة دهن تتراوح ما بين 3,53 –4,7% وبروتين من 3,09 – 3,47% ولاكتوز من 4,5 – 4,7% ورماد من 0,65 – 0,7%.

2. تأثير السلالة: هناك تباين أو فروقات في إنتاج الحليب وتركيبة الكيمياوي بين السلالات المختلفة من الأبقار تتراوح نسبة الدهن في حليب الأبقار ما بين 3,4 – 5,37%، في أبقار ايرشير 4%، البرون سوس 4,4%، الجرنسي4,95%، الفريزيان 3,4%، الجرسي 5,37%، الهولستاين3,51% والمحلية في الوطن العربي 3,3 – 5,28% بينما محتوى البروتين من 3,32% إلى 3,92%، في أبقار أيرشير 3,53%، برون سوس3,61%، الجرنسي 3,91%، الفريزيان 3,32% والجرسي 3,92%، لا توجد فروقات تذكر في نسبة الدهن في حليب الأبقار الأجنبية في البلاد العربية ونظيراتها في البلدان الأوروبية كما تتصف الأبقار المحلية بنسبة دهن عالية في الحليب مقارنة مع الأجنبية لأن نسبة الدهن هي صفة وراثية وهناك تباين في إنتاج الحليب بين سلالات الأبقار المحلية وأقل السلالات إنتاجاً للحليب هي السلالات التونسية 185 كغم\موسم حلب وأعلاها إنتاج هي السلالات الشامية السورية 1542 كغم\موسم حلب ثم تليها أبقار الكنانه السودانية 1325 كغم\موسم حلب بينما الأبقار العراقية تقع ما بين تلك السلالات 1200 كغم\ موسم حليب بينما يبلغ متوسط إنتاج الفريزيان 6000 كغم\ موسم حلب والفريزيان المحلية 3000 كغم\موسم حلب، العوامل الفسيولوجية مهمة في تقدير التركيب الكيمياوي في حليب السلالات المختلفة لما لها من تأثير على مرحلة الحلب والإصابة بالأمراض وفترة الجفاف وطول موسم الحليب، الأبقار الهجينه تقع بين معدل إنتاج السلالات المحلية والسلالات الأجنبية مما يدل ذلك على إمكانية تحسين إنتاجية السلالات المحلية عن طريق التهجين لأن المعايير الوراثية لانتاج الحليب تكاد تكون متماثلة لنظيراتها في البلاد الأوروبية، الإنتاج المنخفض للسلالات المحلية لعدم استعمال وتطبيق الأساليب العلمية والوسائل التكنولوجية في مجال تربية ورعاية الأبقار المحلية ويعتبر إنتاج الحليب من الصفات

الاقتصادية والتي تستجيب للتحسين الوراثي عن طريق الانتخاب للحصول على سلالات عالية الإنتاج.

3. موسم الحلب: يختلف طول موسم الحلب باختلاف سلالات الأبقار وهو يتراوح ما بين 144 يوما في سلالات الأبقار المحلية في عمان إلى 363 يوما للهولستاين في العراق ويتراوح طول موسم الحلب لسلالات الأبقار في العراق ما بين 200 يوما للأبقار الجنوبية و210 يوما للأبقار الرستاكي و216 يوما لأبقار الشرابي و335 يوما لأبقار الفريزيان و363 يوما لأبقار الهولستاين حيث يكون إنتاج الحليب الكلي هو 1350، 1200، 1030، 2700 و2800 كغم على التوالي في حين كانت نسبة الدهن ما بين 3,5 – 4,62% ومعدل إنتاج الحليب في 3,5 يوما هو 1144، 1960 و3615 كغم في السلالات المحلية والهجينة والأجنبية في الوطن العربي ومعدل طول موسم الحلب هو 207، 275 و315 يوما في سلالات الأبقار المحلية والهجينه والأجنبية.

4. طول موسم الحلب: عند حلب الأبقار مرتين يوميا عندما تكون الفترات بين الحلبات متساوية (12 ساعة) فأن كمية الدهن والتركيب الكيمياوي للحليب ثابتة وكفاءة نزع الحليب من الضرع تختلف قليلا بين الحلبات مما يؤدي ذلك إلى تباينات ثانوية في إنتاج الحليب وتركيز الدهن وعندما تكون الفترات غير متساوية بين الحلبات (8-16 ساعة أو 9-15 ساعة) فأن الحليب المتبقي في الضرع له تأثير على تركيز الدهن في الحليب الذي يحصل عليه بعد الفترة القصيرة وعندما تكون الفترات متساوية أو غير متساوية لموسم حلب كامل فأن الحجم الكلي للحليب المنتج منخفض قليلا مع الفترات غير المتساوية، الحلب بفترات متســــــاوية (12,12 ساعة) لمدة 266 يوما يعطي 3,5% اكثر حليب من الفترات غير المتساوية (9 ،15 ساعة)، فالأبقار في الفترات غير متساوية تنتج 5% اكثر دهن و2% اكثر مواد صلبة لا دهنية من الأبقار ذات الفترات المتساوية مع زيادة في إنتاج الحليب مرتبطة مع زيادة قليلة جدا في محتوى المواد الصلبة اللادهنية، لا توجد فروقات في إنتاج الحليب المنتج في النصف الأول من موسم الحلب للفترات الذي أطول من 15 ساعة فأن أي انخفاض في سرعة إفراز الحليب مرتبطة مع تغيرات في التركيب الكيمياوي للحليب في تركيز دهن وبروتينات الشرش والصوديوم والكلوريد وانخفاض في المواد الصلبة اللادهنية واللاكتوز والبوتاسيوم، فقد حلبة

واحدة في الفترات المتساوية يقل الانتاج الكلي للحليب بمعدل 7,5% مع انخفاض قليل في إنتاج الدهن والمواد الصلبة اللادهنية وقد يصل الانخفاض إلى 17%.

5. وقت الحلب: معدل نسبة الدهن في حليب الظهر أعلى من المساء ويليه الصباح في السلالات المختلفة من الأبقار ويحتوي حليب الصباح محتوى دهن منخفض مقارنة مع حليب الظهر والمساء ويكون محتوى المواد الصلبة اللادهنية منخفض في حليب الصباح مقارنة مع حليب الظهر والمساء بسبب الفروقات في فترة الحلب.

6. مرحلة الحلب: تمت دراسة التركيب الكيمياوي للحليب في ثلاث سلالات من الأبقار طبقا للاختلاف في مراحل الحلب المختلفة فالمرحلة الأولى (30-45 يوم من الموسم) والمرحلة المتوسطة (130-150 يوم من موسم الحلب) والمرحلة الأخيرة اكثر من 270 يوم من موسم الحلب، معدل نسبة الدهن والمواد الصلبة اللادهنية يقل من الشهر الأول إلى الشهر الثاني ومن ثم يزداد من الشهر الثالث حتى نهاية موسم الحلب، الانخفاض في الشهر الثاني بسبب التغيرات في إنتاج الحليب خلال تلك الفترة وتحصل زيادة في إنتاج الحليب لغاية 40-60 يوما ثم يقل الإنتاج بسرعة ثابته حتى الشهر الخامس (120 يوما) من الحمل.

7. عدد مواسم الحلب parity: يكون الإنتاج مرتفع في الموسم الثالث من الحلب (2886 كغم) ثم يليه الموسم الثاني (2756 كغم) والموسم الأول (2532 كغم) الذي لها تأثير معنوي على إنتاج الحليب وطول موسم الحليب ولا تؤثر معنويا على النسبة المئوية للدهن وفترة الجفاف وطول موسم الحلب والولادة تقل مع عدد مواسم الحلب ولا يؤثر على نسبة الدهن.

8. تأثير الحلب: كمية الحليب المتبقية في الضرع بعد عملية الحلب تحتوي تركيز مرتفع نسبيا من الدهن لان الدهن يصعد للأعلى في الضرع بسبب انخفاض كثافته مقارنة مع المصل.

9. الولادةcalving: لفترة الولادة تأثير معنوي على إنتاج الحليب ونسبة الدهن وفترة الجفاف ماعدا طول موسم الإنتاج، حيث يكون إنتاج الحليب ونسبة الدهن خلال الموسم الثالث مرتفعة (3151 كغم و4,8%) مقارنة مع المواسم الأخرى ولفصل الولادة تأثير معنوي على الإنتاج ونسبة الدهن حيث يرتفع الإنتاج ونسبة الدهن خلال شهر آذار — حزيران، ولادة الشتاء تعطي محتوى مرتفع من دهن الحليب بينما الصيف

منخفض، ولادة موسم الأمطار يسبب انخفاض محتوى الدهن بسبب الظروف المناخية والتغذية والإدارة أي أن لفصل السنة تأثير معنوي على إنتاج الحليب والدهن.

10. **العمر**: للعمر تأثير على النسبة المئوية للدهن وطول موسم الحلب وانتاج الحليب وفترة الجفاف ومدة الولادة.

11. **فترة الجفاف**: فترة الجفاف القصيرة مرتبطة مع انخفاض إنتاج الحليب في الموسم الذي يلية والطول المثالي لفترة الجفاف حوالي 60 يوما للفترة بين الولادتين الذي هي 365 يوما وفترة الجفاف القصيرة قبل موسم الحلب الثاني يخفض الإنتاج إلى أقصى مدى، الحلب خلال الحمل يخفض الإنتاج إلى 30% ويبلغ طول فترة الجفاف في الأبقار المحلية من 146-196 يوما.

12. **الحمل**: من العوامل المهمة لزيادة إنتاج الحليب المنتج في موسم الحلب الجيد هو إعطاء البقرة الحامل فترة راحة قبل موعد الولادة كما يجب تغذيتها جيدا وخفض كمية العلف المركز لها مما يسهم ذلك في زيادة كمية الحليب المنتج في الموسم الجديد ويجب تركيز العناية خلال15 يوم قبل الولادة حيث تعطى علف خشن عالي النوعية والجودة مع العلف المركز.

13. **وزن الحيوان**: لوزن الحيوان تأثير معنوي على إنتاج الحليب حيث يزداد إنتاج الحليب مع زيادة وزن جسم الحيوان كما تحصل زيادة في الدهن مع زيادة وزن الجسم ويكون إنتاج الدهن (91,6 كغم في الأبقار الذي وزنها اقل من 400 كغم وهناك زيادة في نسبة المواد الصلبة الكلية مع زيادة الوزن وافضل زيادة وزنية كانت 500- 600 غم/يوم الذي بلغ عندها أطول موسم إنتاج حليب هو 3954 كغم خلال 305 يوم في أبقار الفريزيان.

14. **الحلاب**: إن تغير الحلاب ناتج عن تغير أمله وشكل اصابعه ورائحتها مما يؤدي ذلك إلى قلة إدرار الحليب كما أن سوء معاملة الحلاب واستعماله القسوة والضرب وربط الحيوان في مكان غير مناسب كالشمس الشديدة أو الجو الشديد البرودة ووجود الإمطار وتجويع الحيوان وعدم إعطاء علف وماء في الوقت المناسب وعدم الحلب في المواعيد المحددة لها بسبب حبس الحليب في الضرع مما يعيق إنتاج الحليب.

15. **الصفات الوراثية**: الأبقار المحلية ذات صفات وراثية بسبب الظروف الصعبة التي أدت إلى انخفاض الإنتاج من الحليب لأنها لم تحضى بأي انتخاب لغرض إنتاج الحليب وقد بلغ

إنتاج الحليب 3195 كغم\موسم في السلالات الهجينة الذي تحمل تراكيب وراثية بنسبة 50% (الجيل الأول) و 3741 كغم\موسم في السلالات الهجينه الذي تحمل تراكيب وراثية 75% (الجيل الثاني) وهو يقارب لانتاج الفريزيان النقي.

16. **الأب والام sires**: للأبوين تأثير معنوي على الإنتاج فالانتخاب الصحيح للذكور ناتج عن تحسين صفات دهن الحليب لأن هناك فروقات كبيرة في محتوى الدهن للسلالات المختلفة بسبب العوامل الوراثية.

17. **درجة الحرارة**: ارتفاع درجة الحرارة والبيئة تخفض استهلاك العلف وانتاج الحليب ويرتفع محتوى الدهن مع انخفاض درجة الحرارة إلى 24م وكذلك الحال بالنسبة للمواد الصلبة الكلية والمواد الصلبة اللادهنية، ارتفاع الحرارة يزيد محتوى الكلور في الحليب ويخفض سكر اللاكتوز ويخفض محتوى الدهن عند درجة حرارة 32 م وكذلك الحال بالنسبة للمواد الصلبة اللادهنية.

18. **الفترة بين الولادتين**: تحسين التناسل يخفض الفترة الزمنية بين الولادتين مما يحسن من نسبة الأرباح من خلال التوصل إلى أقصى إنتاجية للحليب وزيادة عدد الولادات فالفترة ما بين الولادتين هي 385 يوما مما يؤدي ذلك إلى أقصى إنتاجية للحليب فالعجلة الذي تنتج عجلا في عمر 24 شهرا بمقدورها إنتاج كمية حليب اكبر من تلك التي تنتج عجلا في عمر 30 شهرا.

19. **الهرمونات**: حقن الأبقار بهرمون الحليب سوماتوتروبين يؤدي إلى زيادة إنتاج الحليب بنسبة تتراوح ما بين 10-40%.

القيمة الغذائية للحليب

الحليب غذاء مثالي ذات قيمة غذائية عالية ويجهز البروتينات لبناء الجسم والمعادن لتكوين العظام والفيتامينات الذي تعطي الصحة واللاكتوز الذي تجهز الطاقة كما يجهز الدهن للطاقة كما يجهز الحليب لبعض الأحماض الدهنية الأساسية ويحتوي الحليب المكونات الغذائية أعلاه في سهولة الهضم وكل تلك الصفات تجعل الحليب غذاء مهم للأمهات الحوامل ونمو الأطفال والمسنين والشباب والمرضى.

1. **البروتينات:** بروتينات الحليب هي بروتينات كاملة ذات نوعية عالية وهي تحتوي كل الأحماض الأمينية الأساسية الذي توجد بكميات كبيرة.
2. **المعادن:** كل العناصر المعدنية الموجودة في الحليب أساسية في التغذية فالحليب مصدر ممتاز للكالسيوم والفسفور مع فيتامين D والثيامين والرايبوفلافين فالحليب مصدر غير جيد لحامض الاسكوربيك.
3. **الدهن:** دهن الحليب يلعب دوراً مهماً في القيمة الغذائية والطعم والصفات الفيزيوكيمياوية للحليب ومنتجاته كما يكون مصدر غني بالطاقة ويحتوي الدهن كمية كافية من الأحماض الدهنية الأساسية مثل اللينوليك واللينولينيك والاركيدونيك ويلعب دوراً مهماً في الطعم ويعطي دهن الحليب القوام الطري ونسجة ناعمة ومذاق دسم لمنتجات الألبان ولبيدات تزيد من قبوليته للمستهلك.
4. **اللاكتوز:** الوظيفة الأساسية للاكتوز هو تجهيز الطاقة فأن اللاكتوز يساعد في ثبات التفاعلات الحامضية المعتدلة الذي توقف البكتريا المحلله للبروتين.
5. **قيمة الطاقة:** مكونات الحليب الذي تجهز الطاقة هي دهن الحليب 9,3 سعرة\غم، البروتين 4,1 سعرم\غم وسكر اللاكتوز 4,1 سعرة\غم.

الفصل الثاني

دهون الحليب

دهون الحليب

الـدهون أو اللبيـدات lipids: هـي تلـك المركبـات أو المكونـات الحيويـة غـير المتجانسة الذي تمتـاز بعدم قابلية ذوبانها في الماء إلا إنها تذوب في المذيبات العضويـة مثـل الكلوروفورم، الايثر، البنزين، الهكسين، الميثانول، الأسـيتون ورابـع كلوريـد الكربـون الـذي تعـرف بـذيبات الـدهون وهـذا التعريـف يعطـي مـدى واسـع مـن المركبـات الـذي تتضـمن هيدروكربونات طويلة السلسـلة، كحـولات، الديهايـدات، أحمـاض دهنيـة ومشـتقاتها مثـل الكلسيريدات، الاسترات الشمعية، الفوسفولبيدات، اللبيـدات السكرية كمـا تتضـمن مـواد تنسـب إلى صـنف آخـر مـن المركبـات هـي الفيتامينـات الذائبـة في الدهـــن مثـل K,E,D,A بالإضافة إلى الكاروتينويدات والستيرولات فهـي توجـد إمـا في حالـة حـرة أو مؤســترة بحالـة ارتباطات تساهمية، لا تـذوب في المـاء لا إنهـا تملـك مجاميع قطبيـة مـع أن بعـض الأحمـاض اللبيــدات مثل الفوسفولبيدات، السفنجولبيدات، الكولسترول لحد مـا تملـك تلـك المجـاميع القطبية، لذلك فإنها تكــون محبـة للدهن أو الماء وتلك المركبات توصف بأنهـا ذات سـلوك امفوتيــري، اكثر تلك المركبات شـيوعا هـي الكلسـيريدات الثلاثيـة تليهـا الفوسـفولبيدات طبقـا للصـفات الفيزياويـة لتلـك المركبـات غـير المتجانسـة كيمياويـا ويمكـن التميـز بـين الأصناف المختلفة من اللبيدات وتوجـد اللبيــدات في الحليب إلا إنهـا يختلــف تركيزهـا بـين الاجناس المختـــلفـة من 2% إلى اكثر من 50% (جدول-1) الوظيفة الأساسية للبيدات هـي كمصدر للطاقة للرضيع وتجهيز المكونات التركيبية الاساسية للاغشية الخلوية للرضيع في كل الاجناس اللبونـه ويعتمـد محتوى الـدهن في حليـب الابقـار يعتمـد علـى علـى علـى السـلالة ومعدل محتوى الدهن في حليب الابقار 3,7% وتصل نسبة الدهن في حليب الارنـب مـن 10-20% وتصل الى 30 -52% في اللبونات البحرية مثل الحيتان.

جدول (1) محتوى الدهن في حليب الاجناس المختلفة (غم \ لتر)

الجنس	دهن	الجنس	دهن	الجنس	دهن
أبقار	33.0-47.0	حصان	19.0	جمل	30.0
جاموس	47.0	قرد	10.0-51.0	قطة	3.8
أغنام	40.0-99.0	خنزير	68.0	كنغر	90.0-119.0
ماعز	41.0-45.0	لاما	32.0	دب	108.0-331.0
ثور مسك	109.0	حوت	194.0	كلب	105.0

الجنس	دهن	الجنس	دهن	الجنس	دهن
الموظ	39.0-105.0	أرنب	138	قرد لومر	8.0-33.0
بقر الوحش	93.0	خنزير غينيا	39	غزال	108.0-331.0
المهر	11.7-16.0	مينك	134.0	حمار	13.0-13.0
دب قطبي	314.0-334.0	فأر	103.0	دولفين	62.0-330.0
فيل	190.0-85.0	إنسان	38.0		

أهمية اللبيدات: تلعب اللبيدات دوراً مهماً في الوظائف الاعتيادية للخلايا، كما تلعب دوراً وسطياً في تركيب غلاف حبيبة دهن الحليب وتلعب دوراً مهماً في الحليب ومنتجاته من الناحية الغذائية، الاقتصادية، النكهة والصفات الفيزياوية، لأنها تدخل مسالك تأكسدية لكي تتحول إلى ماء وثاني اوكسيد الكربون كما تكون مصدر جيد للطاقة لأن القيمة الحرارية للدهن هي 9 كليلو سعرةاغم من الدهن كما تحمل الفيتامينات الذائبة في الدهن والأحماض الدهنية الأساسية (اللينوليك، اللينولينيك والاركيدونيك) وكمية الطاقة المجهزة بواسطة الدهن الموجود في الحليب هي 10-20% من الطاقة الكلية اللازمة للجسم وهي 2200-2500 كيلو سعرة، ومعدل محتوى الطاقة للحليب هي 640 كيلو سعرة\كغم، أن دهن الحليب الكامل الحاوي3,5% دهن يجهز 45% من الطاقة بينما الحليب الفرز جزئيا الحاوي1,5% دهن يجهز اقل من 30% من الطاقة الكلية إلا أن الحليب الفرز يجهز فقط 3% من الطاقة إلا أن كمية الدهن المستهلك يوميا بشكل حليب ومشتقاته هي 30-40غم وهي تمثل حوالي 25% من الدهن الكلي المستهلك أما أهمية اللبيدات من الناحية الاقتصادية فهو يحدد سعر الحليب ومشتقاته بسبب ارتفاع سعر الدهن الحيواني مقارنة مع الدهون الأخرى وعلى هذا الأساس فأن تكاليف الحليب ومشتقاته ذو سعر مرتفع كما أن دهن الحليب له علاقة مميزة للنكهة هو حامض البيوتريك لذلك فأن اللبيدات ما هي إلا مولدات رئيسية كمركبات للطعم والنكهة في الحليب ومشتقاته بسبب تحطيم اللبيدات نتيجة تأثير الضوء، الهواء والبكتريا ثم عمليات التصنيع المختلفة إلى مركبات ذات طعم ونكهة مميزة بسبب تكوين مركبات طيارة، أحماض دهنية حرة قصيرة السلسلة، كحولات، استرات، الديهايدات، لاكتونات مثيل استر ومركبات أخرى كما تعطي القوام الرخو، الهش والنسجة الناعمة والطعم الدسم كما تزيد من قابلية الاستساغة للحليب ومشتقاته وتعتبر اللبيدات من الأغذية المهمة للأطفال في كافة الأعمار لأنها تساعد على تطور ونمو الأطفال لأنها اسهل هضما من الدهون الأخرى وتعد الأحماض الدهنية من المولدات الأساسية لمركبات الطعم مثل مثيل كيتونات ولاكتوزونات كما تعتبر اللبيدات من المولدات للمركبات

الذي تسبب العيوب للطعوم الغريبة الناتجة عن التزنخ التحللي والتأكسدي ومذيبات للمركبات في البيئة الذي تسبب الطعوم الغريبة.

العوامل المؤثرة على محتوى الدهن في الحليب

يحتوى حليب الأبقار 3,5% دهن ويختلف محتوى الدهن اعتماداً على العديد من العوامل وهي عوامل وراثية وفسيولوجية وبيئيةوعوامل متفرقة أخرى مثل السلالة، فردية الحيوان، مرحلة الحلب، فصل السنة، الحالة الغذائية، نوع العلف، صحة الحيوان، عمر الحيوان، الفترة بين الحلبات، التوقفات خلال الحلب، الهرمونات.

1. **السلالة:** تعتبر من أهم العوامل الذي تحدد نسبة الدهن في الحليب، فالسلالة الصغيرة مثل الجرسي والجرنسي تعطي نسبة دهن اكثر من السلالات الكبيرة مثل الفريزيان أي أن السلالات التي تنتج كميات كبيرة من الحليب تعطي نسبة دهن منخفضة (جدول – 2) يستنتج من ذلك بأن هناك تأثير كبير على محتوى الدهن نتيجة العوامل البيئية والفسيولوجية.

جدول(2) محتوى الدهن في حليب سلالات أبقار مختلفة.

السلالة	% للدهن	السلالة	% للدهن
جرسي	5.1 – 5.4	شورت هورن	3.1 – 4.1
جرنسي	4.9 – 5.1	برون سوس	3.9 - 4.0
ايرشاير	4.1–3.9	فريزيان	3.2 - 3.5

2. **الأجناس:** تختلف نسبة الدهن في الحليب مع اختلاف الأجناس (جدول– 1).
3. **الفردية:** يعتبر من العوامل المهمة الذي تحدد من نسبة الدهن في الحليب ضمن السلالة الواحدة حيث يوجد هناك تباين في محتوى اللبيدات في الحليب من نفس السلالة حتى عندما تكون تحت تأثير نفس الظروف، الاختلاف ناتج عن عوامل وراثية حيث وجدت عدة أفراد ضمن السلالة الواحدة لها خاصية إفراز الحليب ذو نسبة عالية من الدهن أو منخفضة عن المتوسط لتلك السلالة حيث يقل محتوى الدهن خلال الولادات بمقدار 0,2% ويقل تركيز الدهن عند الاصابة بمرض التهاب الضر.
4. **فترة الحلب:** لها تأثير على محتوى الدهن في الحليب فأن تساوي طول فترة الحلب بين حلبات الصباح والمساء لا تحصل فروقات في مكونات الحليب إلا أنه عند حلب الأبقار في

الصباح ومن ثم تأخير حلبة المساء، فأن حليب الصباح يحتـوى من0,5-2% اكثر من الدهن أي ان الفترات غير المتساوية يرفع من انتاج الحليب والخفاض محتوى الـدهن أمـا الأبقار الذي تحلب ثلاث مـرات يوميـا، فـأن حلبـة الظهـر غالبـا مـا تكـون مرتفعـة في محتوى الـدهن إلا انـه لا توجـد فروقـات بـين فـترة الحلـب الصـباحية والمسـائية عنـدما تكون الفترة بينهما متساوية 12 ساعة.

5. **كفاءة عملية الحلب:** تكون بداية عملية الحلب اقل نسـبة دهـــن مـن منتصف ونهايـة عملية الحلب حيث تزداد نسبة الدهن في الحليب مع تقدم عملية الحلب كما يؤثر حلب الأرباع المختلفة على نسبة الدهن في الحليب الناتج من كل ربع من الضرع، فإذا تم حلـب الأرباع الأربعة في آن واحد، فأن نسبة الدهـن في الحليب الناتج من الأرباع الأربعة تكـون متساوية أما إذا تم حلب الأرباع الأربعة واحد تلـو الآخـر فالـذي يـتم حلبـه أولا يكـون اكثر دهن من الذي يليه أما الذي يحلب أخيـــراً يكون اقل نسبة دهن (جدول-3).

جدول(3) النسبة المئوية للدهن في الحليب خلال عملية الحلب.

الجزء المسحوب	% للدهن
الجزء الاول	0.6 - 2.1
الجزء الثاني	1.8 - 2.7
الجزء الثالث	3.7 - 4.2
الجزء الرابع	5.6 - 6.4

6. **إنتاج الحليب:** زيـادة إنتـاج الحليـب للحلبـه الواحـدة يسـبب انخفـاض محتـوى الـدهن في الحليب ويق انتاج الحليب عند نقص التغذية الا ان تركيز الدهن يزداد مـع تـأثير قليـل على كمية الدهن المنتج، العلف المنخفض في محتوى المواد الخشنة له تأثير خافظ ملحوظ على محتوى الدهن في الحليب مع تاثير قليل على انتاج الحليب واضافة الدهن الى العلـف يسـبب زيـادة طفيفـة في انتـاج الحليـب والـدهن مـع تـأثير قليـل علـى محتـوى الـدهن في الحليب.
7. **مرحلة الحلب:** يختلف محتوى الدهن مع تقدم مرحلة الحلب بعد الولادة وهـي الفـترة مـن بعد الولادة مباشرة حتى الجفاف (جدول —4).
8. **فصل السنة:** هناك تباين في محتوى الدهن في الحليب خـلال فصـل السـنة حيـث يكـون أقصى ارتفاع في محتوى الدهن يحدث في كانون الثاني وأدنـى محتـوى للـدهن في شـــهر آب

(جدول-5) أي ان محتوى الدهن مرتفع في الشتاء ومنخفض في الصيف بسبب تأثير حرارة البيئة وتحصل تغيرات فصلية كبيرة في محتوى دهن الحليب خلال فصل السنة.

جدول (4) محتوى الدهن بعد الولادة مباشرة حتى 5 أيام.

الوقت (ساعة)	% دهن	الوقت (ساعة)	% دهن
بعد الولادة	5.10	71	3.10
6	6.85	96	2.8
12	3.80	120	3.75
24	3.40	168	2.13
36	3.55		
48	2.80		

جدول (5) محتوى الدهن في الحليب خلال اشهر السنه.

الشهر	% دهن	الشهر	% دهن
كانون ثاني	4.31	تموز	3.85
شباط	4.24	آب	3.85
آذار	4.16	أيلول	4.10
نيسان	4.10	تشرين أول	4.24
مايس	4.10	تشرين ثاني	4.27
حزيران	3.96	كانون أول	4.30

ومدى التباين0,3-0,4% وتتضمن فصل السنة، درجة الحرارة، ساعات ضوء الشمس، طول فترة المطر باليوم والعلف لأن زيادة درجة الحرارة يخفض نسبة الدهن في الحليب أي أن نسبة الدهن تقل في نهاية الربيع واوائل الصيف وترتفع في نهاية الخريف واوائل الشتاء وذلك حسب درجة الحرارة والرطوبة وتحصل زيادة في نسبة الدهن مع انخفاض درجة الحرارة، يتضح من الجدول أعلاه بان هناك انخفاض في محتوى الدهن في شهر كانون الثاني لغاية شهر آب ثم ارتفاع تدريجي لغاية كانون اللاول وهذه التغيرات بسبب تغير درجة الحرارة والعلف، ليس للعلف أي تأثير دائم على نسبة الدهن في الحليب، فأن تغذية الحيوان على علف غني بالدهن مثل زيت النخيل، جوز الهند الذي تزيد من نسبة الدهن في الحليب بينما زيت كبد الحوت يخفض نسبة الدهن في الحليب. الانخفاض في محتوى الدهن ناتج عن كبر سن الحيوان، أي أن معدل نسبة الدهن في الحليب. أبقار الجرسي هو 5,2% الذي يقل تدريجيا

حتى عمر 15 سنه حيث يصبح معدل نسبة الدهن4,5% دون أن يحصل تغير في تركيب أو طبيعة الدهن.

9. العمر: يقل محتوى الدهن في الحليب مع تقدم عمر الحيوان (جدول - 6).

جدول(6) تأثير عمر الحيوان على محتوى الدهن في الحليب.

عدد الحلبات	% دهن	عدد الحلبات	% دهن
1	3.95	6	3.70
2	3.90	7	3.74
3	3.90	8	3.67
4	3.84	9	3.74
5	3.79		

10. التهيج: فترة الشيق لو نباح الكلاب أو وجود الحشرات لها تأثير على محتوى الدهن في الحليب كما تسبب تباينات في نسبة الدهن في الحليب.

11. تأثير مرض التهاب الضرع: تقل نسبة الدهن في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع ويوضح الجدول (7) تأثير مرض التهاب الضرع على مكونات الدهن.

جدول (7) التغير في مكونات الدهن في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع.

المكونات	حليب اعتيادي	حليب مصاب
% للدهن	3.45	3.2
احماض دهنية حرة	0.65	1.17
احماض دهنية ملغم \ غم دهن C4:0 , C12:O C16:0 ,C18:0	 126.4 708.4	 144.2 641.5
الفوسفولبيدات ملغم \ غم دهن	4.8-7.0	3.6-14.3
الكروتين ملغم \ غم دهن	6.4-14.1	2.6-74.4

12. حالة الحيوان عند الولادة: يقل محتوى الدهن خلال 4-6 اسابيع الاولى بعد الولادة ومن ثم يزداد خلال الفترة الباقية وخاصة في نهاية مرحلة الحلب فإذا كانت حالة الحيوان جيدة فأنه يعطي نسبة دهن مرتفعة في محتوى الدهن في الحليب مقارنة مع وتشير الدراسات الى انخفاض محتوى الدهن مع زيادة عدد الخلايا الجسدية ويكون معدل

الانخفاض في النسبة المئوية للدهن في الحليب المصاب من11,2-3,5% بينما لاحظ اخرون زيادة في النسبة المئوية للدهن في الحليب المصاب فأن استمرار الاصابة بالمرض لفترة طويلة ناتج عن فقد كبير في دهن الحليب الكلي المنتج بسبب انخفاض انتاج الحليب ولوحظ انخفاضا في النسبة المئوية للدهن مقارنة مع الارباع غير المصابة.

13. **تناول الهرمونات:** تناول الهرمونات يزيد من محتوى الدهن في الحليب.
14. **نوع العلف:** وجود زيت كبد الحوت يسبب زيادة في تركيز فيتامين A,D في الحليب وله تاثير خافض لمحتوى الدهن في الحليب بسبب ارتفاع مستوى الاحماض الدهنية متعددة عدم التشبع بينما زيوت الاسماك لا يؤثر عليها.
15. **ارباع الضرع:** تكون الارباع الارباع منفصلة عن بعضها البعض الأخر مما يجعلها تفرز حليب مختلف التركيب الكيمياوي ويزداد محتوى الدهن في الحليب باستمرار مع تقدم عملية البحليب بينما تركيز المكونات الاخرى غير الدهنية لا يتأثر بذلك، الحلب غير الكامل يقلل من محتوى الدهن في الحليب.
16. **عوامل متفرقة:** هناك بعض العوامل الأقل أهمية الذي تكون مسؤولة عن الاختلافات في محتوى الدهن في الحليب ومن تلك العوامل هي التغيرات في الحلابين، الإزعاج أو الخوف أثناء عملية الحلب، مرض الحيوان، الإدارة الرديئة وهذه العوامل ذات تأثير غير ثابت على محتوى الدهن في الحليب والمرض يسبب ارتفاع أو انخفاض في محتوى الدهن أما خوف الحيوان غالبا ما يسبب انخفاض محتوى الدهن في الحليب لان نهاية مرحلة الحلب لم تسحب كليا من الضرع كما أن تغير الحلابين يسبب أما ارتفاع أو انخفاض في محتوى الدهن في الحليب وهناك بعض العقاقير الطبية المستعملة في معالجة الحيوانات لها تأثير على محتوى الدهن في الحليب.

وجود الدهن في الحليب: يوجد الدهن في الحليب بشكل حبيبات دهنية صغيرة تتراوح في قطرها من اقل من 0,1-0,22 ميكرون إلا أن معظم الدهن في الحليب يوجد في مدى من 1 –10 ميكرون ومعدل قطرها بين 3-5 ميكرون، محاطة بواسطة غشاء رقيق يعرف غلاف حبيبة الدهن والذي يديم متانة الحبيبات ويجعلها منتشرة في مصل الحليب ويتراوح مداها ما بين $1.5\text{-}4.6 \times 10^{9}$ لكل مللتر من الحليب بينما المساحة السطحية للدهن تقدر 1000سم^2\ مل من الحليب أو حوالي 100م^2\مل وهذه المساحة السطحية الكبيرة تقدر نشاط دهن الحليب الذي يزداد بواسطة وجود الإنزيمات والعناصر النادرة الموجودة في غلاف حبيبة الدهن، فمستحلب الدهن في الحليب يكون غير ثابت لأن الحليب غير المتجانس في التركيب وأي تفاعلات كيمياوية وفيزياوية في الدهن، الحبيبات الدهنية

تتباين في الحجم وهذا التباين ناتج عن بعض العوامل مثل السلالة، الفردية، مرحلة الحلب، الجنس، الحبيبات الدهنية الصغيرة تشكل80% من الحبيبات الدهنية الكلية في الحليب إلا إنها تشكل نسبة قليلة من الدهن الكلي 4-7% بينما متوسط الحجم يمثل94-95% من الدهن و17-18% من الحبيبات الدهنية حيث توجد الحبيبات الدهنية في الحليب بشكل حبيبات دهنية فردية منتشرة وغير مرئية بالعين المجردة، بل يمكن رؤيتها بالمجهر الإلكتروني، لذلك فأن حجم حبيبات الدهن في حليب الأبقار الجرسي اكبر من الفريزيان، حجم حبيبة الدهن عامل مهم في عمليات فرز الحليب، خض القشطة، خفق القشطة، نقل الحليب وصناعة الجبن لأن حجم الحبيبات الدهنية يلعب دوراً مهماً في عملية الفرز بسبب الفقد خلال عملية الفرز كما أن حبيبات الدهن الكبيرة تحتاج أقل تحريك أو خض أو خفق من الحبيبات الصغيرة كما تكون مهمة خلال النقل لأن الحبيبات الكبيرة أسرع خض من الصغيرة خلال النقل، معدل حجم حبيبات الدهن في حليب الأبقار حوالي3,3-4 ميكرون بينما حليب الجاموس بين3,9-5 ميكرون وحليب الماعز بين2,2-3,5 ميكرون وتتكون حبيبات الدهن من الكلسيريدلات ثلاثية الاسيل بينما تحتوي الاغشية معظم اللبيدات المعقدة وبعد الافرازو فأن جزء من الغشاء يرتبط مع الفوسفولبيدات.

أهمية حجم حبيبة الدهن في الحليب: حجم حبيبات الدهن مهم في العمليات الآتية:

1. **فرز الحليب:** حجم حبيبة الدهن عامل مهم في تحديد فقد الدهن في الحليب الفرز ويمكن ملاحظة ذلك من مقارنة الوقت اللازم لظهور القشطة في السطح العلوي من الحليب ويكون حجم حبيبة الدهن اكثر أهمية في فرز القشطة لأن قوة الطرد المركزي اكبر من قوة الجاذبية الأرضية.
2. **خض القشطة:** يحصل خض القشطة الذي تملك حبيبات دهنية كبيرة بوقت اقصر من من القشطة الحاوية حبيبات دهن صغيرة.
3. **نقل الحليب والقشطة:** حجم حبيبة الدهن له علاقة بنقل الحليب أو القشطة، فالحليب الحاوي حبيبات كبيرة يخض بسرعة اكبر ويحصل خض جزئي للحليب المنقول لمسافة بعيدة حيث تتكون حبيبات زبد على سطح الحليب ولمنع تكوين خض في الحليب يجب الملئ الكامل للعبوات والدبات لحد الغطاء لكي لا يسمح لحركة الحليب خلال النقل.
4. **صناعة الجبن:** عندما يكون الحليب المستعمل في صناعة الجبن حاوي على حبيبات دهنية كبيرة، فأن القشطة تصعد إلى السطح في حوض صناعة الجبن بسرعة وقبل تختر

الحليب بواسطة استعمال المنفحة وفي هذه الحالة يحصل فقد كبير بالدهن في الشرش وكذلك تكون الحبيبات الدهنية الصغيرة اسهل واسرع هضم من الحبيبات الكبيرة.

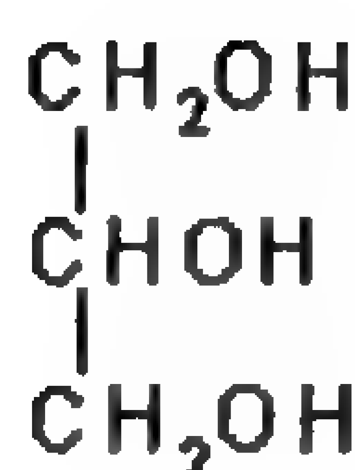
تصنيف اللبيدات Classification of lipids

يمكن تصنيف اللبيدات تجاريا إلى كلسيريدات، فوسفولبيدات، شموع، سفنجولبيدات، لبيدات سكرية، كاروتينويدات، ستيرويدات إلا أن التصنيف الحديث لها هو اما اللبيدات الرئيسية مثل الكلسيريدات، الفوسفولبيدات ومواد متفرقة أخرى او اللبيدات الثانوية مثل الكلسيرولبيدات، الهرمونات الستيرويدية والستيرولات، الهيدروكربونات، الفيتامينات الذائبة في الدهن، البروستاكلاندينات، الكارنتين ووكارنتينات الاسيل، مركبات الطعم واخير السيرمايدات والكلايكوسفنجولبيدات أو تصنف إلى مواد متصبنه تتضمن الكلسيريدات، الأحماض الدهنية الحرة، اللاكتونات، الفيتامينات الذائبة في الدهن ومواد غير متصبنة تشمل السيربروسيدات، كاروتينويدات، الهيدروكربونات، الشموع، المثيل كيتونات والفيتامينات الذائبة في الدهن أو إنها تصنف إلى لبيدات بسيطة تشمل الدهون والشموع، اللبيدات المركبة وتتضمن الفوسفولبيدات، اللبيدات السكرية، السلفولبيدات والبروتينات الدهنية بالإضافة إلى اللبيدات المشتقة والذي تتضمن الأحماض الدهنية الحرة، الستيرولات، الالديهايدات، الكيتونات، الهيدروكربونات وهي مشتقة من اللبيدات البسيطة والمركبة.

أولا: اللبيدات البسيطة: هي استرات الأحماض الدهنية مع كحولات مختلفة وهي تشمل الدهون والشموع، الدهون هي استرات الأحماض الدهنية مع كلسيرول وتعتبر الكلسيريدات الثلاثية اكثر وجود في اللبيدات البسيطة كما توجد كلسيريدات أحادية وثنائية في دهن الحليب، عندما توجد بحاله سائلة تعرف بالزيت oil والدهون أما أن تكون صلبة أو تكون سائلة بدرجة حرارة الغرفة وهي ذات كثافة اقل من الماء هي0,86 غم/مل أما الشموع فهي استرات الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة طويلة السلسلة الذي تملك ذرات كربون من 14- 36 مع كحولات طويلة السلسلة من 16 لغاية 22 ذرة كربون وهي توجد بكميات قليلة جدا في الحليب وتختلف فيما بينها فهي تحتوي كلسيرول وأحماض دهنية مرتبطة بها لتكوين الكلسيريدات المختلفة:

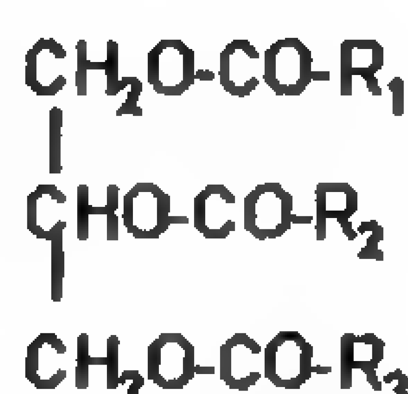
أ. الكلسيريدات Glycerides: هي استرات الكلسيرول مع أي من الأحماض الدهنية أحادية الكربوكسيل حيث أن الكلسيرول يملك ثلاث مجاميع هيدروكسيل لذلك

يستطيع أن يكون استرات أحادية monoglycerideأو ثنائية diglyceride أو ثلاثية triglyceride وتعرف الكلسيريدات بالدهون المتعادلة lipids neutral وهي اللبيدات البسيطة من لبيدات حليب الأبقار وتقدر97-99% من لبيدات الحليب وهي تشمل الكلسيريدات الثلاثية97,5%، الكلسيريدات الثنائية2-3% ثم الكليسريدات الأحادية 0,1% وتقدر الأحماض الدهنية لغاية90% من الكلسيريدات الثلاثية.



أنواع الكلسيريدات

1. الكلسيريدات الثلاثية: تمثل97-98% من اللبيدات الكلية في حليب معظم الأجناس (جدول –8) وهي استرات ثلاثية للأحماض الدهنية مع الكلسيرول ويمكن أن تكون جميع الأحماض الدهنية المؤسترة مع الكلسيرول متشابهة أو اثنان منها أو واحد فقط غير متشابه فالصيغة التركيبية لها R_3,R_2,R_1 وهي سلاسل هيدروكربونية مستقيمة قد تكون مشبعة أو غير مشبعة.



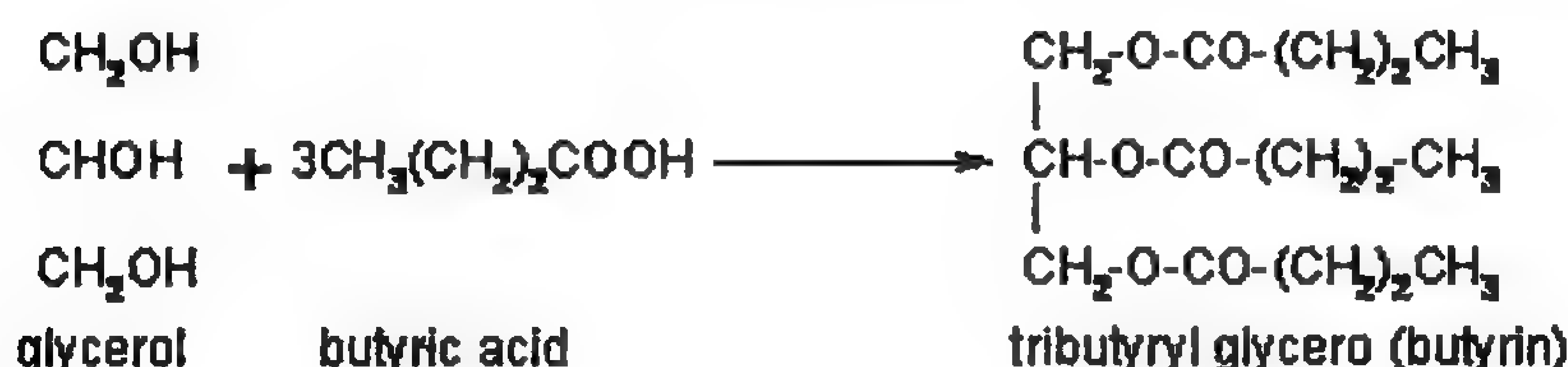
جدول (8) التركيب الكيمياوي للبيدات البسيطة والفوسفولبيدات الكلية في حليب بعض الأجناس (%).

الصنف	أبقار	جاموس	إنسان	خنزير	فأر	قرد منك
TG	97.5	98.6	98.20	96.8	87.5	81.30
DG	0.36	-	0.70	0.70	2.90	1.70
MG	0.027	قليل	قليل	0.10	0.40	قليل
كولسترول استر	قليل جدا	0.10	قليل جدا	0.06	-	قليل جدا

الصنف	أبقار	جاموس	إنسان	خنزير	فأر	قرد منك
كولسترول	0.31	0.30	0.25	0.60	1.6	قليل جدا
FFA	0.027	0.50	0.40	0.20	3.10	1.30
فوسفولبيدات	0.60	0.50	0.26	1.60	0.70	15.30

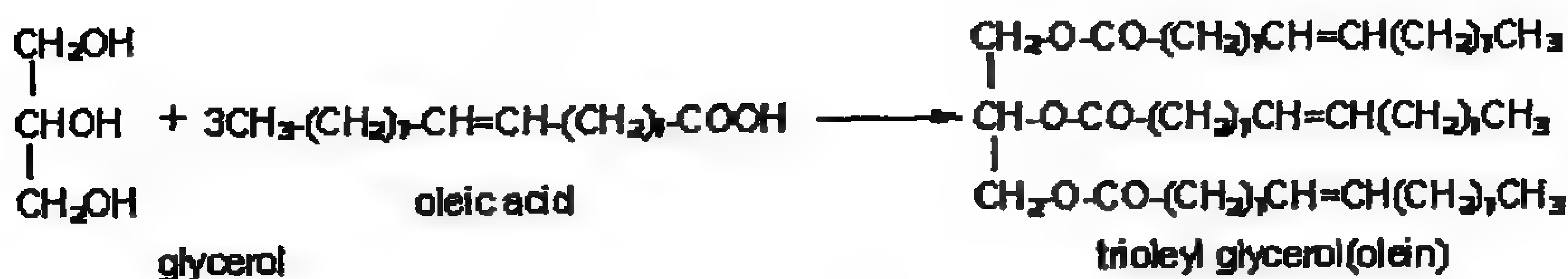
هناك أنواع مختلفة من الكلسيريدات الثلاثية اعتمادا على كثافة وموقع الأحماض الدهنية الثلاثة المؤسترة مع الكلسيرول ووجود نوع واحد من الأحماض الدهنية في المواقع الثلاثة تعرف بالكلسيريدات الثلاثية البسيطة simple triglycerides مثل tristearyl glycerol (Stearin) , tripalmitoyl glycerol (palmitin)

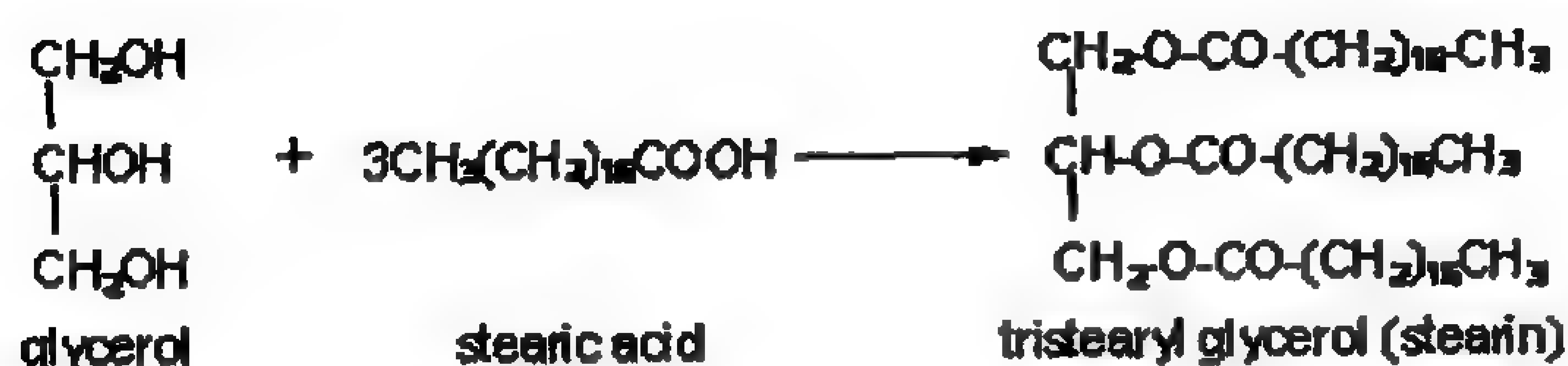
trioleyl glycerol (Olein) , tributyryl glycerol (butyrin) أو كلسيريدات ثلاثية مختلطة mixed triglycerides بسبب وجود أنواع مختلفة من الأحماض الدهنية الذي تختلف في طول السلسلة ودرجة عدم التشبع فان البيوترين ناتج عن ارتباط جزيئة واحدة من الكلسيرول كيمياويا مع ثلاث جزيئات من حامض البيوتريك



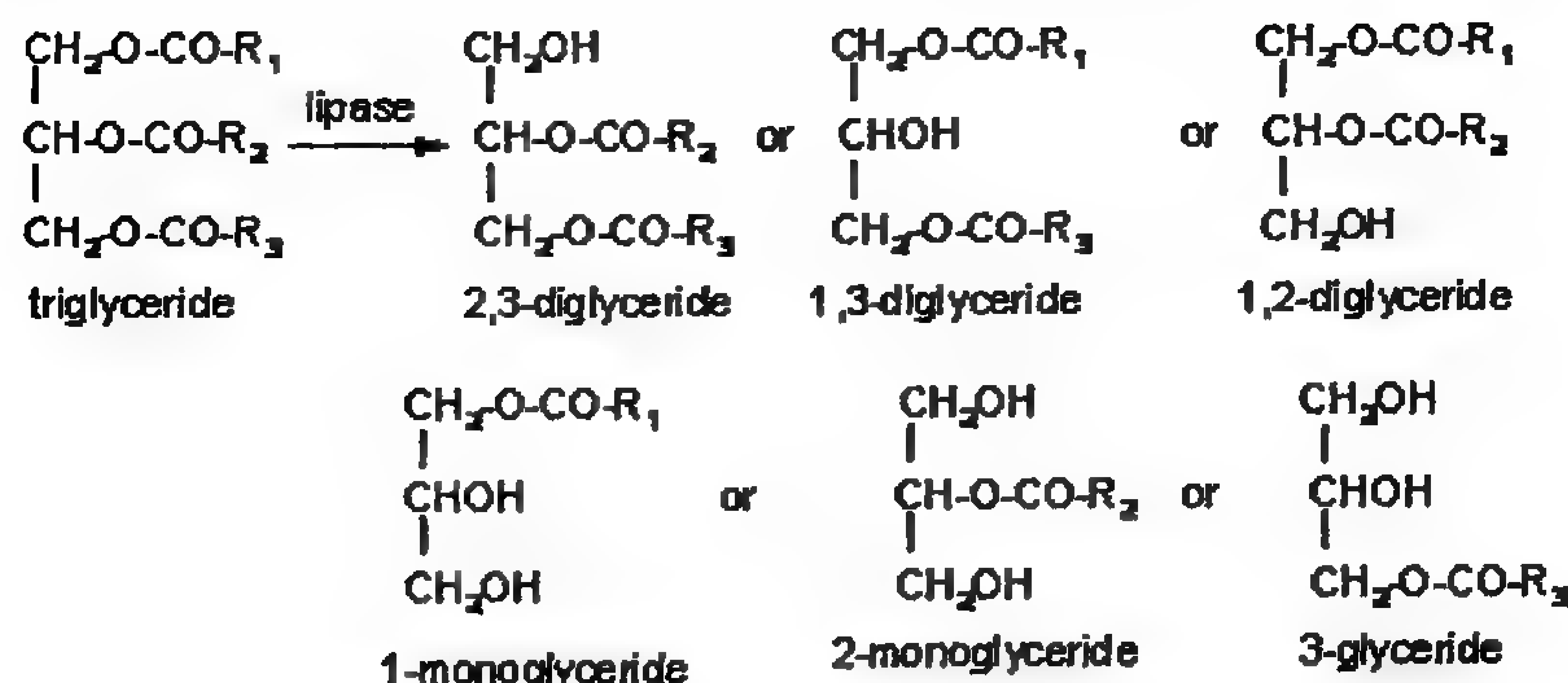
إلا أن الأولين ناتج عن ارتباط كيمياوي بين جزيئة واحدة من الكلسيرول مع ثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية من الاوليك أما ارتباط الكلسيرول مع ثلاث أحماض دهنية من الستياريك تعطي ستيرين، تتركب الكلسيريدات الثلاثية من12,5% كلسيرول و 85,5% أحماض دهنية، تتفاعل ببطيء مع الماء بدرجة حرارة الغرفة، تكون سائلة بدرجة حرارة الجسم، تختلف في درجة انصهارها وهي مركبات غير قطبية ولا تملك شحنات كهربائية أو مجاميع وظيفية عالية القطبية، اقل كثافة نوعية من الماء مما تكون غير ذائبة في الماء هذا السبب تكون طبقة زيتية على سطح الماء إلا إنها تذوب في المذيبات غير القطبية مثل الكلوروفورم، البنزين، الايثر، الهكسين، تكون معظم الدهون وهي تقدر صفاتها الفيزياوية مثل درجة الانصهار وسلوك التصلب لأن صفات الدهون تتأثر بواسطة الأحماض الدهنية ونسبتها وتوزيعها، تعمل كمذيب لعدد من اللبيدات الأخرى، كيمياويا تشكل معظم الدهون غير القطبية فالتركيب الكيمياوي للأحماض الدهنية لا تكون عامل فقط في تقدير

صفات الدهن لأن الأحماض الدهنية توجد بأشكال مختلفة من الارتباط في الجزيئات بسبب التوزيع العشوائي للأحماض الدهنية مما يسبب ذلك تغيرات في صفات الدهن.





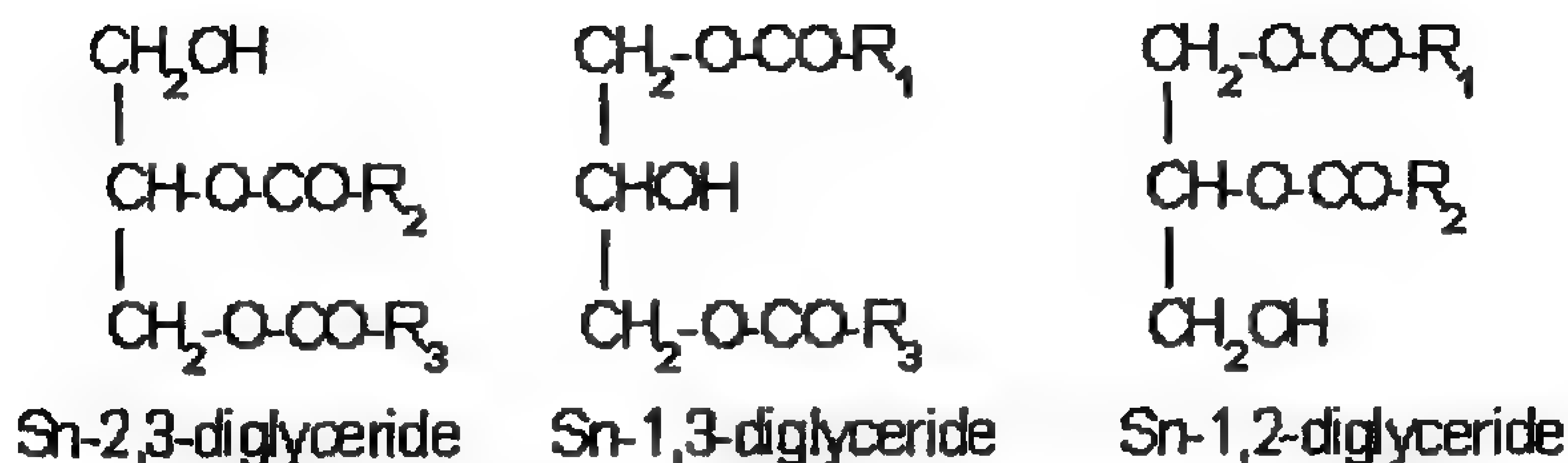
يطرأ عليها تحلل مائي عندما تغلي مع الأحماض أو القواعد أو تحليل إنزيمي بوجود إنزيم اللايبيز وهي تحتوي أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة يطرأ عليها تحليل تأكسدي ذاتي بوجود الأوكسجين لان جزيئة الأوكسجين تهاجم الأحماض الدهنية الحاوية اثنين أو اكثر من الأواصر المزدوجة لتعطي منتجات معقدة مسؤولة عن الطعم الزنخ في الدهون، تحللها بواسطة إنزيم اللايبيز ينتج أحماض دهنية حرة مع خليط من الكلسيريدات الثنائية والأحادية، توجد الأحماض الدهنية المشبعة في الموقع الأول بينما غير المشبعة في الموقع الثاني أو في الموقع الثالث، وجود الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في الموقع الأول أو الثالث يسهل من مهاجمتها بواسطة إنزيم لايبيز مما يؤثر ذلك على تركيب الكلسيريدات الثنائية والأحادية بعد التحلل المائي للدهن lipolysis، تتكون الكلسيريدات الثلاثية بصورة رئيسية من C16:0, C18:0 الذي تنصهر بدرجة حرارة من 35- 36م وهي اقل من درجة حرارة الجسم أما الحاوية C18:0,C18:1 تنصهر بدرجة حرارة 42م حيث تكون صلبة بدرجة حرارة الجسم أو الغرفة.



تسمية الكلسيريدات الثلاثية: تتم تسمية الكلسيريدات الثلاثية حسب نظام فشر الذي فيه ترقيم ذرات الكربون في الكلسيرول من الأولى إلى الأسفل ويرمز لها بالأرقام 1، 2، 3 حيث تكون مجموعة الكحول الثانية في الموقع الثاني من الكلسيرول في الجهة اليسرى من ذرة الكربون الثانية بينما في الموقع الأول والثالث في الجهة اليمنى من ذرة الكربون حيث يشار له stereospecific numbering ويرمز له بالرمز Snحيث تكتب قبل تسمية المركب حيث أن مجموعة الأسيل هي -RCO، الكلسريد الثلاثي يملك تركيز مرتفع من الميرستيك في الموقع الثاني من الكلسيرول بينما حامض الستياريك بتركيز في الموقع الأول أما الأحماض الدهنية غير المشبعة تتركز في الموقع الأول والثالث إلا أن من الصفات المميزة الأخرى هي أن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة تتركز في الموقع الثالث من الكلسيرول حيث يتركز حامض البيوتريك وكابرويك في الموقع الثالث بينما الكابريليك في الموقع الثالث كما أن حوالي90% من C16:0 يتاستر في الموقع الثالث، الأحماض الدهنية لذرات الكربون 10، 12، 14 تتاستر كليا في الموقع الثاني بينما الأحماض الدهنية ذات 16 ذرة كربون تتاستر في الموقع الأول.

2. **الكلسيريدات الثنائية:** Diglycerides يتراوح محتوى الكلسيريدات الثنائية في دهن الحليب من0,3-4,9% من الدهن الكلي وهي استرات ثنائية للأحماض الدهنية مع الكلسيرول ويزداد محتوى الكلسيريدات الثنائية من0,84% من الدهن بعد الولادة مباشرة إلى 1,4% بعد شهرين من الولادة ومعظم الكلسيريدات الثنائية تحدث بشكل 1,2-diglycerideوهي مركبات وسطية في تركيب الكلسيريدات الثلاثية ولا تختلف كثيرا في صفاتها عن الكلسيريدات الثلاثية وهي لحد ما اكثر قطبية وتهاجم بسهولة بواسطة بعض العوامل الكيمياوية، دهن الحليب الطازج يحتوي فقط 0,25-0,3% وتختلف مع اختلاف الأجناس (جدول- 8).

الكلسيريدات الثنائية ناتجة عن التخليق غير الكامل للبيدات في داخل الضرع أو نتيجة التحليل الجزئي للكلسيريدات الثلاثية مما يكون الحليب ذات تركيز مرتفع في الأحماض الدهنية الحرة أو نتيجة تلف غلاف حبيبة الدهن خلال عملية الحلب والخزن والتصنيع.



3. **الكلسيريدات الأحادية:** تحتوي جزيئه واحدة من الأحماض الدهنية مرتبطة مع الكلسيرول وهي تكون جزء قليل جدا من دهن الحليب الطازج إلا انه يزداد تركيزها عند التحليل المائي للدهن وهي تختلف في صفاتها عن الكلسيريدات الثلاثية حيث تكون اكثر فعالية سطحيا وهي قليلة الذوبان بالماء إلا إنها تختلف في تركيب الأحماض الدهنية عن الكلسيريدات الثلاثية والثنائية. وجودها في الحليب ناتج عن تخليقها غير الكامل للدهن خلال تخليق دهن الحليب في الغدد اللبنية في الضرع وهي تكون حوالي0,4% من دهن الحليب الذي يزداد تركيزها إلى حوالي0,04% من دهن الحليب، الكلسيريدات الأحادية الناتج يتم نقله خلال غشاء الخلية لاعادة ارتباطه مع الكلسيربدات الثلاثية في داخل الخلايا اللبنية يحصل امتصاص الأحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة بفعالية اكثر بشكل 2-monoglyceride من الأحماض الدهنية الحرة وهذا مهم في هضم اللبيدات من قبل الأطفال الرضع اللذين هم القابلية المحدودة لهضم اللبيدات بسبب غياب أملاح الصفراء وتعتبر الكلسيريدات الأحادية من مكونات الحليب الفعالة سطحيا.

ب. **الشموع Waxes:** هي استرات الأحماض الدهنية طويلة السلسلة مع كحولات طويلة السلسلة وهي شموع بسيطة أو معقدة.

1. **الشموع البسيطة:** وهي استرات أحادية للأحماض الدهنية المشبعة مع كحولات طويلة السلسلة و ذات صيغة تركيبية $CH_2-(CH_2)n-COO-CH_2-(CH_2)m-CH_3$ حيث أن n,m هي من 8 لغاية 18 أو اكثر من ذرات الكربون وتشمل الشموع المشبعة dodecyl hexa decanoate ,hexa decyl

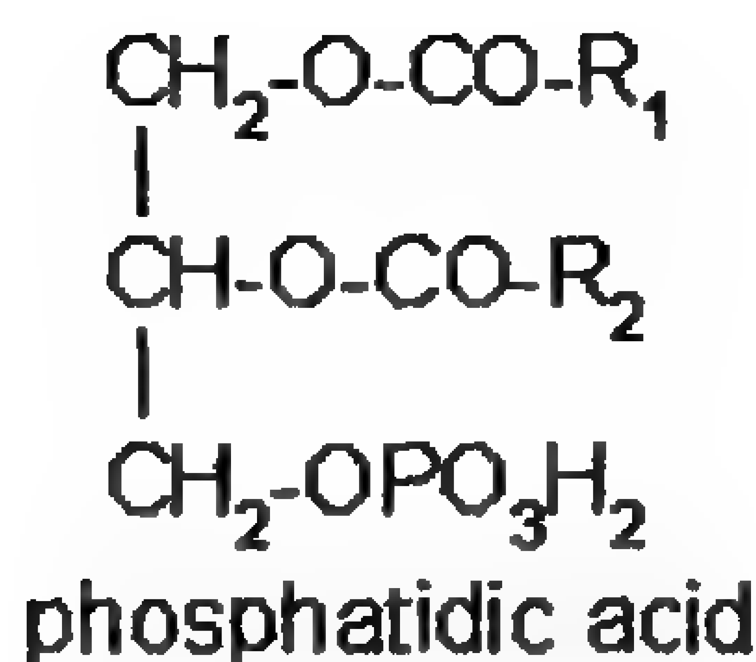
hexa decanoate, tetra decyl octa decanoate أو غير المشبعة hexa decyl octa dec-9-enoate 9-octa-decenyl-hexa decanoate.

2. **الشموع المعقدة:** وهي تشمل نوعين من الاسترات ثنائية الأحماض الهيدروكسيلية الذي فيها مجموعة الهيدروكسيل والكربوكسيل تكون مؤسترة مع أحماض دهنية وكحولات أخرى أو α-alkane,β-dial حيث تكون مجاميع الهيدروكسيل مؤسترة مع حامض دهني.

ثانيا: اللبيدات المركبة Compound lipids: هي استرات الأحماض الدهنية مع الكلسيرول بالإضافة إلى حامض الفوسفوريك ثم قاعدة نتروجينية أو سيرين أو ايثانول أمين أو مركبات أخرى تعرف الفوسفولبيدات أو وجود سفنجوسين في حالة سفنجوسينات أو الكربوهيدرات في حالة اللبيدات السكرية الذي تكون خالية من الفسفور أو مرتبط مع البروتين في حالة اللبيدات البروتينية.

1. **الفوسفولبيدات Phospholipids:** تمثل اقل من 1% من اللبيدات الكلية في دهن الحليب وهي تلعب دوراً مهماً في غلاف حبيبة الدهن والمواد الغشائية الأخرى في الحليب وسميت بهذا الاسم بسبب وجود ذرة فسفور بالإضافة إلى الكلسيرول والأحماض الدهنية والقواعد النتروجينية وهي مشتقات حامض الفوسفاتيديك أي أنها مشتقات الأحماض الدهنية وهي عبارة عن مجموعة غير متجانسة من الاسترات الثنائية لحامض الفوسفوريك أي أنها تعرف كيمياويا بأنها استرات ثنائية لحامض الفوسفوريك مع الكلسيرول ثلاثي مجموعة الهيدروكسيل من جهة وهيدروكسيل من قاعدة نتروجينية أو سكريات من جهة أخرى وتختلف عن الكلسيريدات الثلاثية بوجود واحد أو اكثر من المجاميع القطبية بالإضافة إلى سلسلة هيدروكربون لهذا السبب تعرف بالدهون القطبية وهي تشكل نسبة لا بأس بها من اللبيدات الكلية في الحليب ومشتقاته المختلفة (جدول -9)، المكونات الرئيسية للفوسفولبيدات هي الفوسفاتيديل ايثانول امين والسفنجوميلين مع وجود فوسفاتيديل سيرين ، فوسفاتيديل اينوسيتول ولايزوفوسفولبيدات كما يحتوي الحليب على حامض الفوسفاتيديك الا انه لا يوجد في دهن حليب الابقار ولم يتمكن الباحثين من الكشف عن الكارديوليبينم في الابقار أو الجاموس بل وجد بكميات قليلة في حليب الاغنام والماعز وتمكن الباحثين من ايجاد

alkyl- & alk-1-enyl –ether في فوسفاتيديل كولين 1,3% وفوسفاتيديل ايثانول امين 4% حليب الابقار.



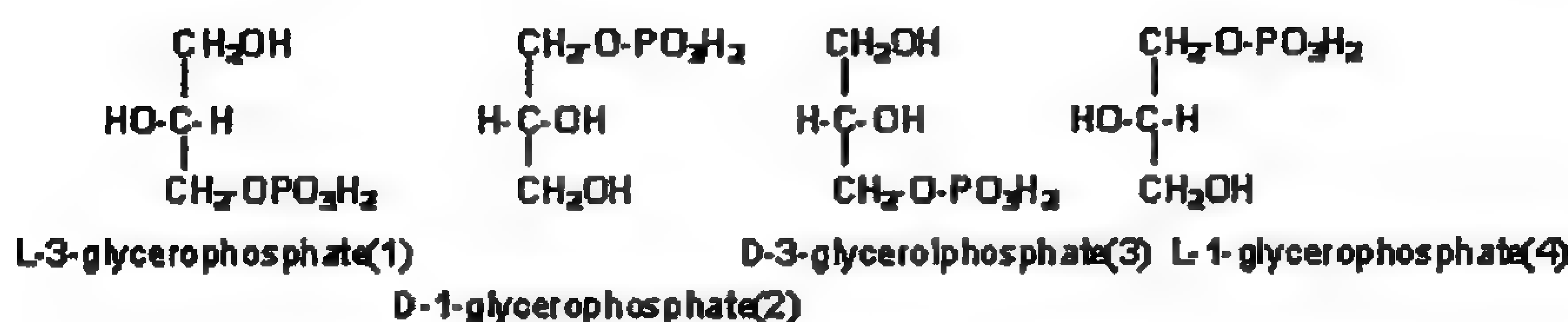
تسمية الفوسفولبيدات: يتم ترقيم الكلسيرول من الأعلى إلى الأسفل بالأرقام 1، 2 ، 3 حيث تكون مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الأولى أو الثالثة مؤسترة بواسطة حامض دهني أو حامض الفسفوريك بينما ذرة الكربون الثانية غير متماسكة حيث تكون L-glycerophosphate(1) الذي يكافئ تماما المركب L-1-glycerophosphate (2) أي أن L تعني أن مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الثانية تقع إلى جهة اليسار بينما D تعني بأن مجموعة الهيدروكسيل تقع إلى اليمين من ذرة الكربون الثانية (3)وحسب التسمية الحديثة للفوسفولبيدات، فأن المركب (1) يعرف الآن 3-Sn- phosphoglycerol وهو المناظر للمركب (4) (الشكل– 1) الفوسفولبيدات مركبات فعاله سطحيا وتملك صفات قطبية وغير قطبية.

جدول (9) محتوى الفوسفولبيدات والدهون الكلية في بعض منتجات الالبان.

المنتوج	% دهن كلي	% فوسفولبيد و \ ح	% فوسفولبيد ح\ح
حليب كامل	5-3	0,04 - 0,02	1 – 0,6
قشطة	50-10	0,18 – 0,07	0,4– 0,3
زبد	82 – 81	0,25– 0,14	0,08 – 0,16
سمنه	100 ~	0,8– 0,02	0,8 - 0,02
حليب فرز	0,1 – 0,03	0,06 – 0,01	30-17
حليب خض	2	0,18 – 0,03	10

بسبب النهايات القطبية وغير القطبية وهي توجد في ارتباط قوي مع البروتينات والدهون ومن الصعب دراسة الفوسفولبيدات في دهن الحليب بسبب وجود اكثر من نوع

واحد منها ثم وجودها بارتباط مع البروتين ومن ثم عدم ثباتها بوجود الأوكسجين لوجود أحماض دهنية غير مشبعة وتختلف في الصفات لأنها لا تملك نفس الأحماض الدهنية، الفوسفولبيدات لا تذوب في الماء، بل يمكن أن تكون مستحلب للمحاليل الغروية، تمتص الرطوبة بسرعة، تذوب في مذيبات الدهون، قليلة الذوبان في الأسيتون وهي صفة تستعمل لفصل الفوسفولبيدات عن الدهون الأخرى وهي من المكونات الرئيسية لغلاف حبيبة الدهن الذي تساعد في ثبات حبيبة الدهن في الحليب ثم المحافظة على حبيبات الدهن في الحليب بحاله منتشرة، توجد في ارتباط قوي مع البروتينات والدهون مما تجعلها تملك وظيفة المحافظة على الغلاف وبسبب الفروقات



الشكل(1) الأشكال المتناظرة من الكلسيروفوسفيت

في توزيع الفوسفولبيدات بين مكونات الحليب، فإن منتجات الألبان تحتوي كميات مختلفة من الفوسفولبيدات (جدول- 11,10) ويختلف محتواها من جنس لأخر (جدول-8) مع أن الفوسفولبيدات توجد بكميات قليلة في الحليب إلا إنها تلعب دوراً مهماً في دهن الحليب فهي توجد بصورة رئيسية في غلاف حبيبة دهن الحليب وهي مسؤولة عن الطعم المتأكسد في الحليب ومنتجاته مع أن لبعضها تأثير منع الأكسدة في دهن الحلب هي غير ثابتة تجاه الهواء والأوكسجين.

جدول (10) محتوى الفوسفولبيدات في الحليب ومشتقاته (ملغم\100ملاو غم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب كامل	30-50	قشطة	100-500
حليب خض	103-191	زبد	100-250
حليب فرز	14-23	جبن	100-200

تلعب الفوسفولبيدات دوراً مهماً في عمليات تخثر الدم وهي مصدر جيد لخزن الأحماض الدهنية والكولين المهم في الجهاز العصبي ثم الأكسدة الحيوية ومركبات وسطية في

نقل وامتصاص وتمثيل الأحماض الدهنية ثم نقل والاستفادة من أيونات الصوديوم، البوتاسيوم أما من الناحية الغذائية فهي غنية بالأحماض الدهنية الأساسية وذات أهمية صناعية فهي مهمة في تكوين الرغوة عند فرز الحليب كما تلعب دوراً مهماً في الدهن ومنع الانفصال أثناء الخفق وذلك لأنها ذائبة في الماء والدهن لذا تعتبر ذات خاصية مهمة في قابلية ثبات مستحلب الدهن، توجد الفوسفولبيدات في الحليب بتركيز من 30-50 ملغم \ 100 مل.

جدول(11) النسبة المئوية للفوسفولبيدات في الحليب ومشتقاته(%).

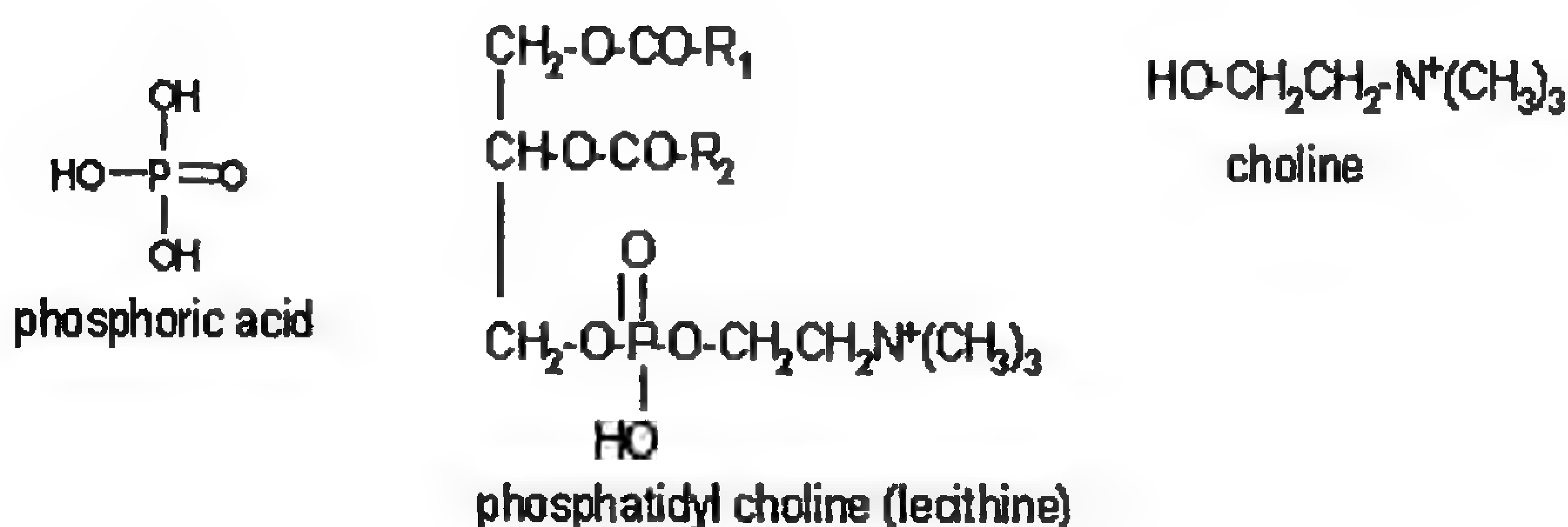
المنتوج	% للفوسفولبيدات في الحليب	% للفوسفولبيدات في الدهن
الحليب الكامل	0.02 –0.04	0.6 – 1.0
الحليب الفرز	0.01 – 0.06	17.3 –33.0
الحليب الخض	0.03 – 0.18	9.4 – 10.0
القشطة	0.07-0.18	0.34 – 0.44
الزبد	0.14-0.25	0.16 –0.29
القشطة المبسترة	2.64	23.4
السمنة	0.02-0.08	0.02 –0.08

وهناك تباين في محتوى الفوسفولبيدات الفردية في الحليب يعتمد على نوع العلف، فصل السنة، مرحلة الحلب، الجنس والسلاله وعوامل بيئية أخرى بينما يحتوي اللبأ 67-97ملغم\100 مل وتقدر الفوسفولبيدات حوالي0,2-1% من الدهن الكلي في حليب الأبقار بينما يحتوي حليب الأم 80 ملغم \100 مل وهو ضعف حليب الأبقار وان 60-65% من الفوسفولبيدات في الحليب تقع في غلاف حبيبة الدهن والمتبقي في الحليب الفرز، يوجد 33% من الفوسفولبيدات في الحليب الفرز و66% من الفوسفولبيدات في القشطة إلا أن معظم الفوسفولبيدات توجد في الحليب الخض الذي تعطي الطعم المرغوب في الحليب الخض.

تصنيف الفوسفولبيدات: تصنف الفوسفولبيدات إلى كلسيروفوسفاتيدات وفوسفوسفنجوسينات حيث أن الكلسيروفوسفاتيدات تتضمن الليسيثين، السيفالين، البلازمالوجينات، الاينوسيتول، اللايزوفوسفاتيديل كولين أو فوسفاتيديل ايثانول أمين بينما الفوسفوسفنجوميلينات تشمل السفنجوميلينات اللبيدات السكرية وتتضمن

السيربروسيدات، اللبيدات الكبريتية ثم كانكليوسيدات، الفوسفولبيدات الاساسية هي الفوسفاتيديل كولين، فوسفاتيديل ايثانول امين والسفنجوميلين (جدول –12) وهناك كميات قليلة من اللبيدات القطبية الاخرى تتضمن السيرمايدات، السيربروسيدات والكانكليوسيدات.

1. الليسيثينات Lecithins: يعرف الليسيثين بالفوسفاتيديل كولين phosphatidyl choline وهو فوسفاتيد الذي فيه حامض الفوسفوريك مؤستر بواسطة كولين الذي يحتوي نتروجين رباعي لذلك فهو قاعدة قوية الذي يمكن أن يكون مشحون بشحنه سالبة أو موجبة بسبب التأين الكلي اعتمادا على الأس الهيدروجيني ويحتوي نفس الأحماض الدهنية الموجودة في الكلسيريدات الثلاثية، الأحماض الدهنية الذي تكون مؤسترة في الموقع ألفا من الكلسيرول غالبا ما تكون مشبعة وهي الستياريك أو البالمتيك بينما الأحماض الدهنية المؤسترة في الموقع المركزي أي الموقع الثاني أو بيتا تكون بصورة عامة غير مشبعة وهي إما حامض الاوليك أو اللينوليك كما توجد أحيانا أحماض دهنية أخرى وهو عبارة عن مادة شمعية بيضاء اللون والنكهة عندما تكون طازجة وهو سريع التأكسد عندما يتعرض للهواء والضوء مما يصبح ذات لون



جدول(12) محتوى الفوسفولبيدات الفردية في حليب الأجناس المختلفة (%).

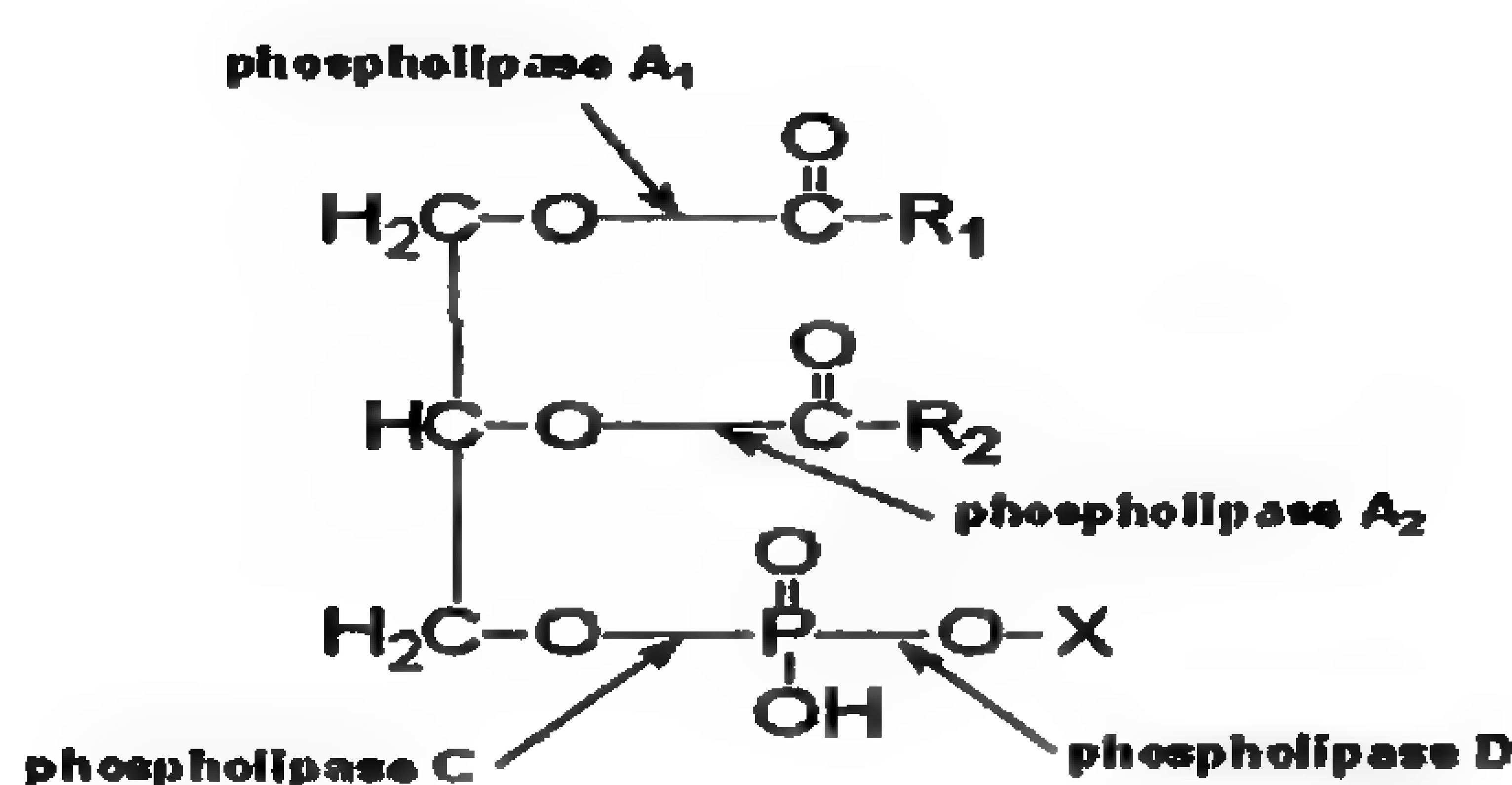
الجنس	PC	PEA	PS	PI	SM	LP
أبقار	34.5	31.8	3.1	4.7	25.5	0.8
أغنام	29.2	36.0	3.1	3.4	28.3	-
جاموس	27.8	29.6	3.9	4.2	32.1	2.4
ماعز	25.7	33.2	6.9	5.6	27.9	0.5
جمل	24.0	35.9	4.9	5.9	28.3	1.0
حمار	26.3	32.1	3.7	3.8	34.1	-
خنزير	21.6	36.8	3.4	3.3	34.8	-
إنسان	27.9	25.9	5.8	4.2	31.1	5.1
قطة	25.8	22.0	2.7	7.8	37.9	3.4
فأر	38.0	31.0	3.2	4.9	19.2	3.1
خنزير غينيا	35.7	38.0	3.2	8.1	11.0	2.0
أرنب	32.6	30.0	5.2	5.8	24.9	0.4
جرذي	32.8	39.8	10.8	3.6	12.5	-
قرد منك	52.8	10.0	3.6	6.6	15.3	8.3

PC=Phosphatidyl choline PEA=Phosphatidyl ethanolamine

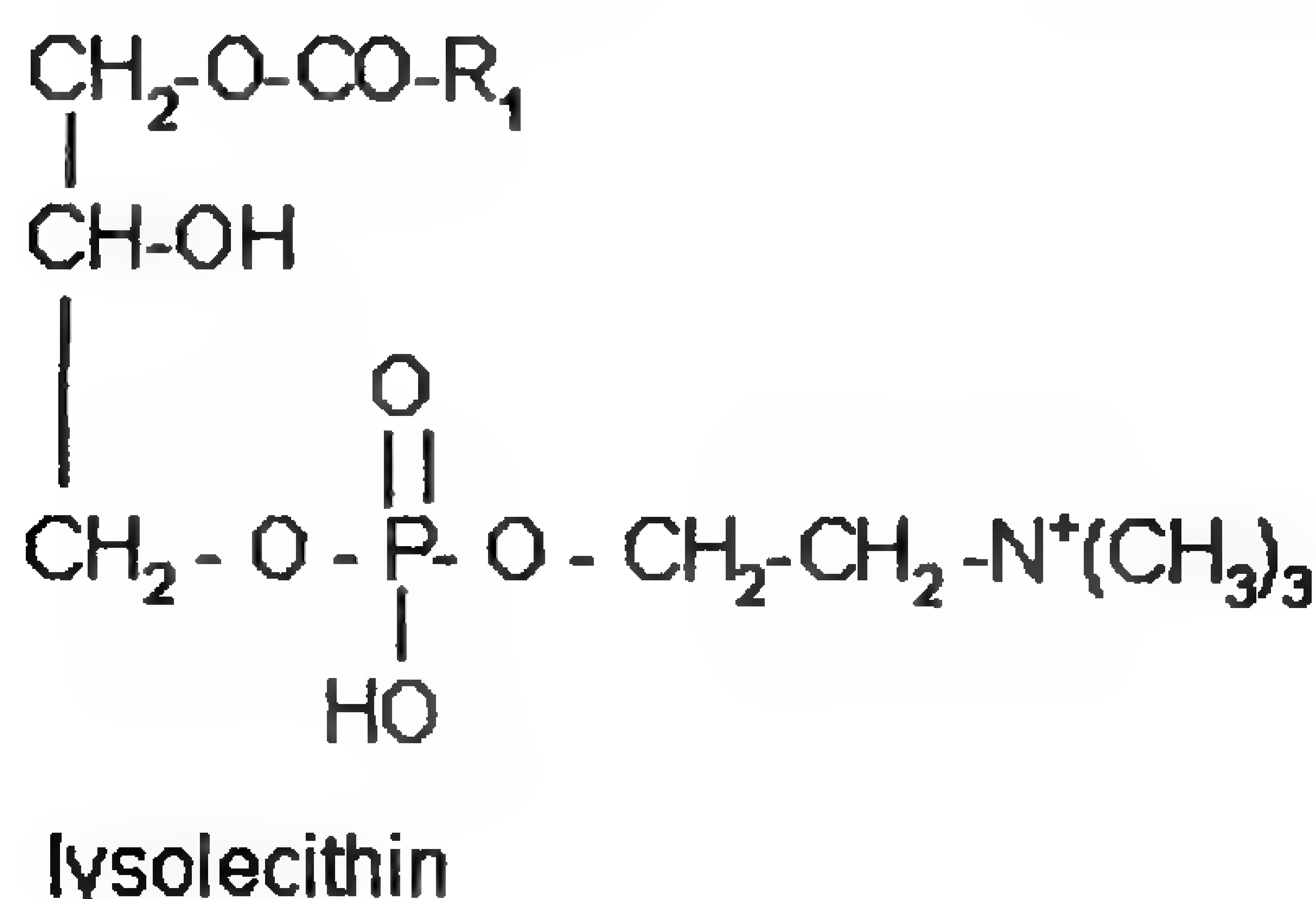
PS=phosphatidyl serine PI=Phosphatidyl inositol
SM=Sphingomyeilin LP=Lysophospholipid

اسمر نتيجة الأكسدة الذاتية أو التحلل، يذوب في معظم المذيبات العضوية وغير ذائب في الأسيتون، عند ذوبانه في الماء يسبب تعكر الماء وتكوين محلول غروي الذي يمكن ترسيب بواسطة الأسيتون، لا يملك درجة انصهار ثابتة وتختلف قابلية الذوبان حسب طبيعة الأحماض الدهنية ووجود الشوائب، لا يذوب في الايثر عندما تكون الأحماض الدهنية مشبعة تماما، يوجد بكميات قليلة جدا في الحليب (جدول –12) إلا انه يتوزع توزيعا متجانسا بين الدهن والحليب الفرز وهو المسؤول عن الطعم اللذيذ في الحليب الخض وقد يعزى الطعم السمكي الذي يلاحظ في بداية مرحلة أكسدة الدهن في الزبد أو الحليب الكامل المجفف بسبب التحلل والأكسدة، تفاعل الليسيثين مع حامض الكبريتيك يسبب انفصال الكولين وتكوين حامض الفوسفاتيديك، وعند التسخين مع القلويات أو الأحماض المعدنية يحصل انفصال الكولين وتحلل حامض الفوسفاتيديك ليعطي حامض كلسيروفوسفوريك

وأحماض دهنية حرة، يتحلل بفعل بعض الإنزيمات مثل phospholipase A الذي يحلل الأحماض الدهنية في الموقع الثاني (بيتا) ليعطي لايزوليسيثين، إنزيم phospholipase B الذي يحرر كلسيريل فوسفوريل كولين من الليسيثين بينما إنزيم phospholipase C الذي يحرر كلسيريد ثنائي وفوسفوريل كولين الليسيثين او فوسفوريل كولين من السفنجوميلين واخيراً phospholipase D الذي يساعد على تحليل الكولين من الليسيثين تاركاً حامض الفوسفاتيديك.

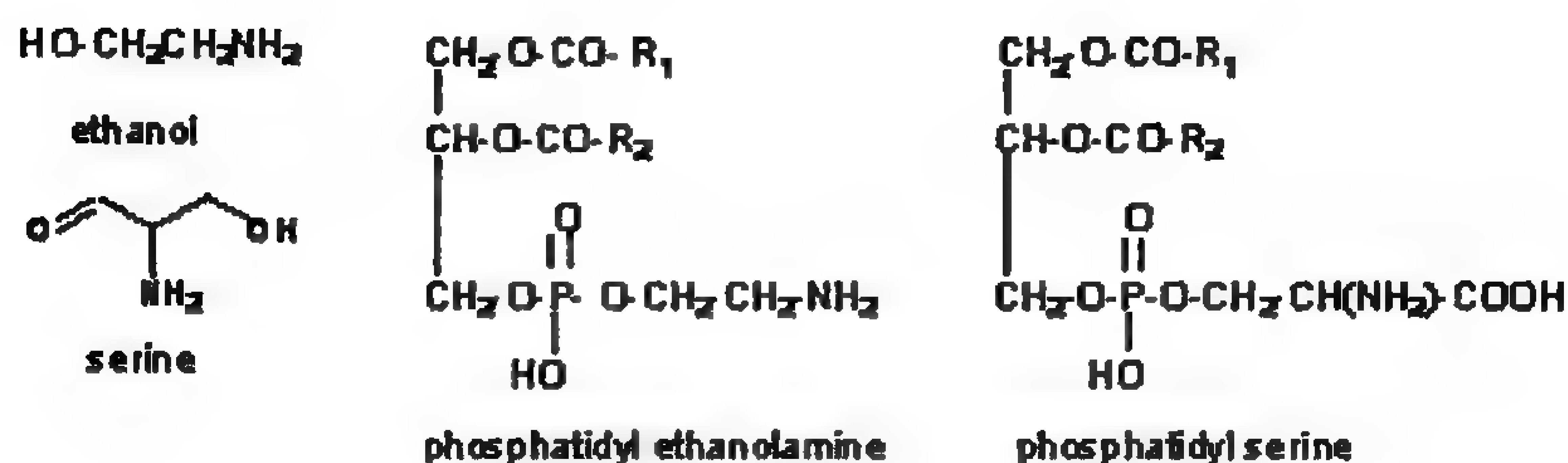


نقطة التعادل الكهربائي له 7.5 ويتحلل بالمحاليل الحامضية والقاعدية مما ينتج أحماض دهنية، كولين، كلسيرول، حامض الفوسفوريك، الرقم اليودي له مرتفع 100 أو اكثر بسبب ارتفاع محتوى الأحماض الدهنية غير المشبعة، يكون 40% من الفوسفولبيدات الكلية الموجودة في الحليب وهو ذائب في الدهن والماء ويحتوي 34 – 57% من الأحماض الدهنية غير المشبعة ويختلف الليسيثين الحاوي الأحماض الدهنية الستياريك والاوليك عن الحاوي الأحماض الدهنية البالمتيك والاوليك وعندما يتعرض للهواء يصبح داكن اللون بسبب تحويله إلى لايزوليسيثين بوجود إنزيم Lecithinase.

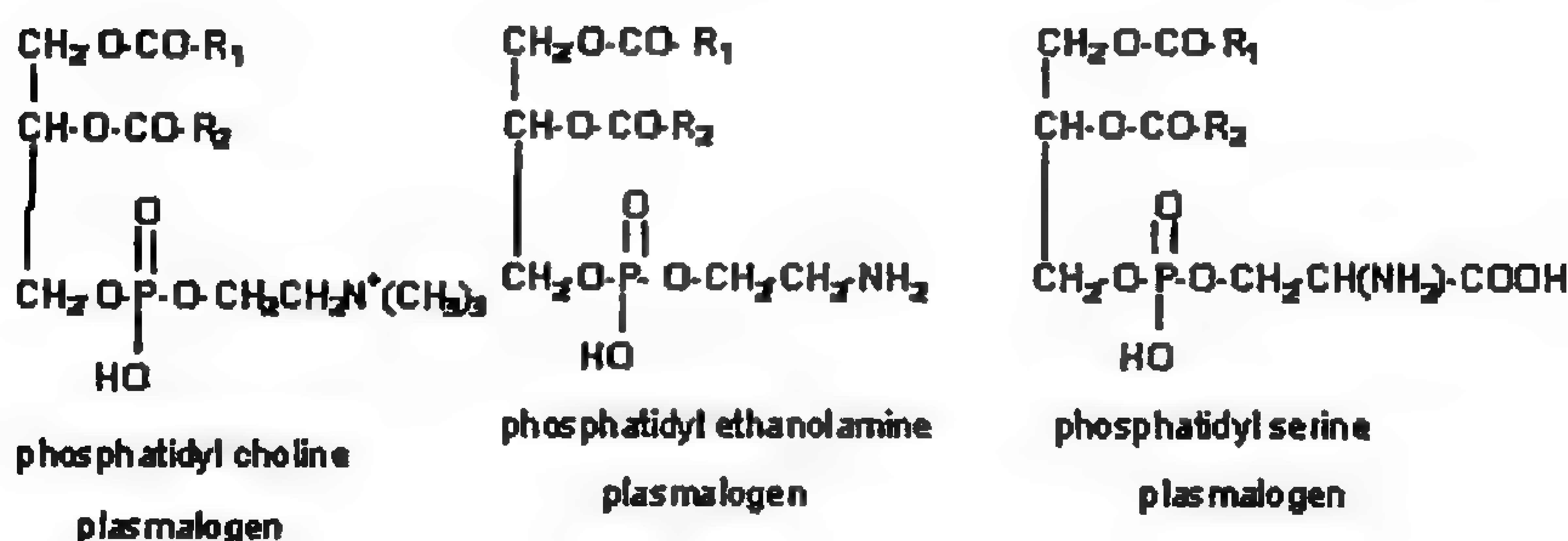


2. السيفالينات Cephalins: يتالف من الايثانول أمين أو السيرين الذي تتاستر مع حامض الفوسفوريك إلا أن الفوسفاتيديل ايثانول أمين هو الجزء الشائع في الحليب بينما الفوسفاتيديل سيرين يقدر حوالي 20% من السيفالين و2-4% من الفوسفاتيدات الكلية وهو يلعب دوراً مهماً في انخفاض وقت تخثر الدم لانه من المكونات الرئيسية في الدماغ، الأنسجة العصبية، العضلات القلبية، الكبد والحيامن كما تلعب دوراً مهماً من الناحية الغذائية بسبب وجود تركيز مرتفع من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وخاصة الأساسية منها ومن المحتمل أن يوجد في ارتباط مع أيونات المعادن المختلفة مما يجعل نقطة التعادل الكهربائي لها منخفضة وهي اكثر ثباتا تجاه التحلل بسبب الاصرة بين الايثانول أمين من السيفالين والفوسفات من الليسيثين الحاوي رابطة كولين وفوسفات كما يكون اكثر ثباتا من الليسيثين تجاه الأكسدة، له قابلية ذوبان تجاه المذيبات العضوية غير القطبية أكبر من الليسيثين إلا انه لا يذوب في الايثانول والميثانول، غير ذائب في الماء إلا انه محب للماء ويذوب في مذيبات الدهون ولا يذوب في الأسيتون ويكون سريع التأكسد بسبب وجود أحماض دهنية غير مشبعة ومن الصعب فصله وتنقيته لأن تفاعل diazomethane مع السيفالين وليس بالإمكان فصل المجموعة النتروجينية في الليسيثين وتكوين استرات المثيل الثنائية لحامض الفوسفوريك ويختلف السيفالين نتيجة وجود مجاميع مختلفة من الأحماض الدهنية، صفاته الفيزياوية تشبه الليسيثين ويمكن استخلاص الفوسفاتيديل ايثانول أمين من مخاليط الفوسفاتيديك بواسطة الكحول حيث يتحلل السيفالين عند الغليان مع القلويات والأحماض الدهنية المعدنية المخففة و lecithinase إلى lysocephalin ويحتوي السيفالين حامض دهني مشبع هو الستياريك وأحماض دهنية غير مشبعة هي الاوليك، اللينوليك والاركيدونيك ويختلف عن الليسيثين بسبب وجود قاعدة نتروجينية هي الايثانول أمين أو السيرين بدلا من الكولين الذي يكون اكثر حامضية من الليسيثين ويمكن أن يوجد يشكل أيون ثنائي القطبية يحمل شحنات موجبة وسالبة حيث أن الفوسفاتيديل ايثانول أمين يتحلل بواسطة حامض الكبريتيك تحت الظروف الباردة أو بواسطة الغليان مع القلويات ليعطي نفس المركبات الناتجة عن الليسيثين ماعدا الايثانول أمين اوالسيرين بدلا من الكولين وهو اكثر حموضة من الليسيثين بسبب مجاميع الامونيا الرباعية في الكولين ويحتوي 50-74% من الأحماض الأمينية غير المشبعة ونسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة في السيفالين اكثر من الليسيثين.

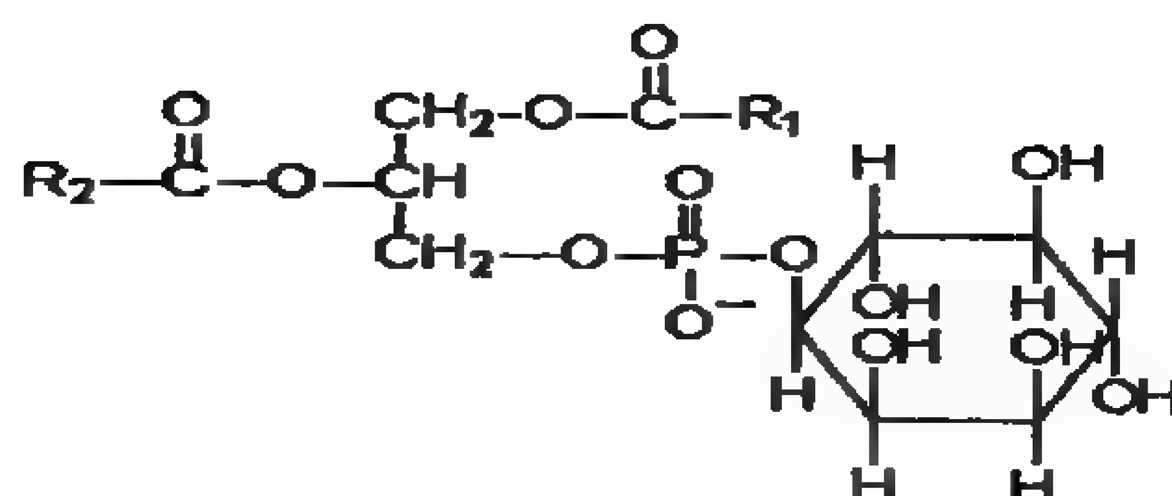
3. البلازمالوجينات Plasmalogens: هي المركبات الذي فيها الأحماض الدهنية في الموقع الطرفي من الكلسيرول يكون مستبدل بواسطة أيثر غير مشبع بينما الموقع الثاني (بيتا) من الكلسيرول مؤستر مع حامض دهني غير مشبع أما القاعدة تكون أما ايثانول أمين أو سيرين وتكون مجموعة الايثر غير مشبعة في الموقع الأول الناتج في



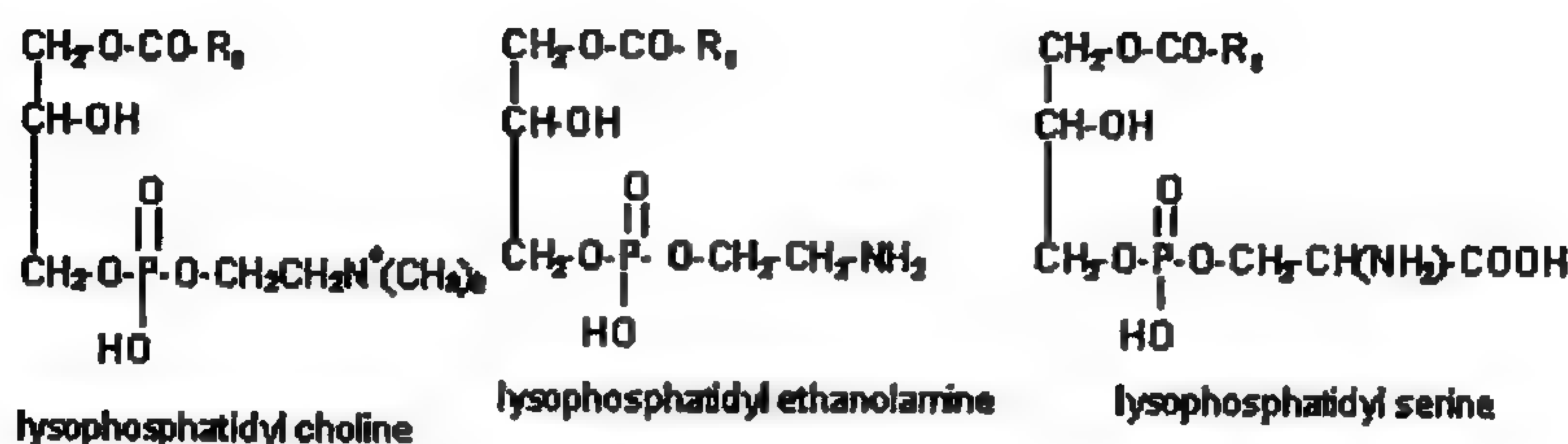
الايثر غير المشبع وهي تمثل جزء قليل من الفوسفولبيدات (جدول-12) فهي تنتج من التحلل المائي لمول واحد من الالديهايدات الاليفاتية طويلة السلسلة حيث تتكون من الحامض الدهني، كلسيروفوسفات وقواعد نتروجينية.



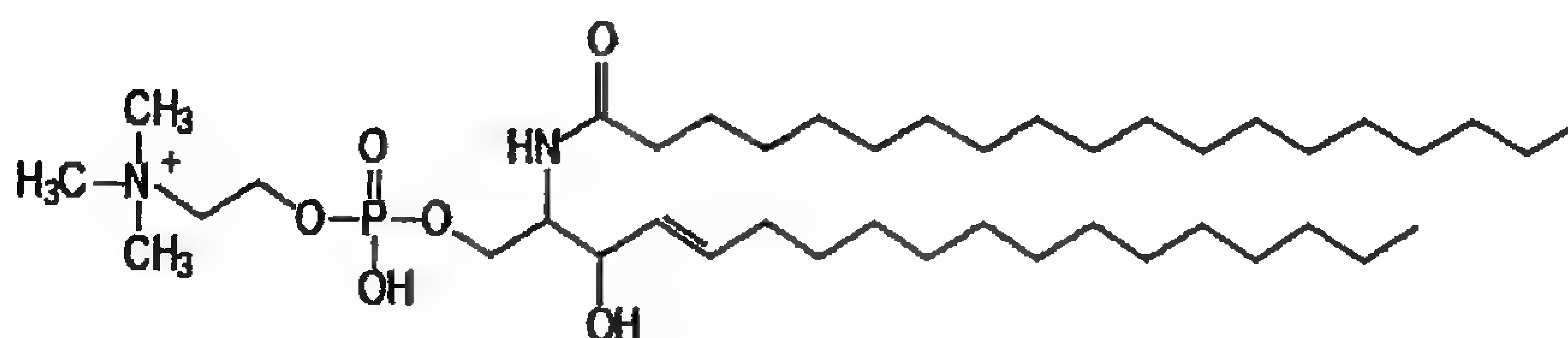
4. الفوسفاتيديل اينوسيتول Phosphatidyl Inositol: وهو يوجد بكميات قليلة جدا في الحليب والذي فيه مجموعة الاينوسيتول تتاستر مع حامض الفوسفوريك في الموقع الثالث في ذرة الكربون الثالثة من الكلسيرول وهو يوجد في معقد الفوسفولبيدات مما يزيد من قابلية ذوبان الفوسفاتيديل ايثانول أمين ووجود الأحماض الدهنية غير المشبعة يزيد من حساسيتها للأكسدة.



5. اللايزوفوسفاتيديل ايثانول أمين أو كولين: وهي فوسفوكلسيرولات تملك مجموعة أسيل واحدة فقط في الموقع الأول من الكلسيرول ويوجد بتركيز منخفض في الحليب (جدول –12).



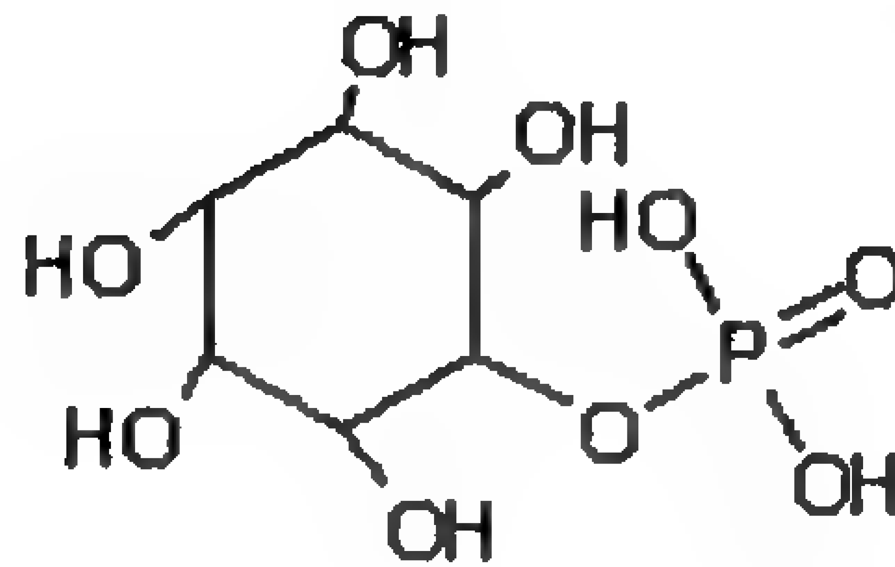
السفنجوميلينات Sphingomyelins: وهي استرات ثنائية لحامض الفسفوريك مع كولين حيث أن الأحماض الدهنية ترتبط بواسطة رابطة امايد إلى المجموعة الأمينية للسفنجوسين ويحتوي أحماض دهنية طويلة السلسلة غير المشبعة هي lignoceric acid, nervonic acid، التحلل المائي ينتج أحماض دهنية طويلة السلسلة غير



المشبعة، حامض الفوسفوريك، كولين وسفنجوسين وهي خالية من الكلسيرول، تملك مجاميع حامضية وقاعدية وذو نقطة تعادل 7 وهو ثابت في الهواء، الرقم اليودي منخفض 30 بسبب انخفاض محتوى الأحماض الدهنية غير المشبعة، يذوب في البنزين، الايثانول الساخن، لا يذوب في الماء، بل يذوب في مذيبات الدهون، قليل الذوبان في الايثر وتستعمل هذه الخاصية لفصله عن بقية الفوسفولبيدات، اكثر ثباتاً من الليسيثين واقل حامضية من السيفالين، تملك رابطة امايد الذي يمكن تميزها عن الفوسفولبيدات الأخرى

بواسطة الامتصاص في 6,2 أو 6,5 ميكرون بينما امتصـاص الليسـيثين والسـيفالين في 8,5 ميكرون بسبب وجود مجموعة كربونيل استر الذي لا يوجد في السفنجوميلينات.

الفوسفولبيدات الأخرى في الحليب: هنـا ك عـدد مـن الفوسـفولبيـدات الموجـودة في الحليب والذي لها وظائف معينة حيث يحتوي قسم منها على مكونات نتروجينية مرتبطة مع مجموعة الفوسفات مثل مجموعـة مثيل ايثانول أمـين $-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ أو ثنـائي مثيل ايثانول أميـن $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ أو اينوسيتول فوسفيت.



أو فوسفاتيد متعدد الكلسيرول


$$CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}PO_3H\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$$

الأحماض الدهنية في الفوسفولبيدات: لا توجد أحماض دهنية قصيرة السلسلة على الإطلاق في الفوسفولبيدات بينما توجد نسـبة عالية من الأحماض الدهنيـة طويلـة السلسـلة مع اكثر من 20 ذرة كربون حيث تحتـوي أحمـاض دهنيـة غير مشـبعة اكثر مـن الأحمـاض الدهنية المشبعة وخاصة الأحمـاض الدهنيـة عديـدة عـدم التشـبع ومـن الناحيـة الأخـرى لا توجد فروقات في تركيب الأحماض الدهنيـة بـين الفوسـفولبيدات في حليـب الإنسـان(جـدول-13) والأبقار(جدول —14) إلا انـه هناك فروقـات بـين الفوسـفولبيدات الفرديـة في تركيـب الأحماض الدهنية حيث أن السيفالين يحتوي 50-74% من الأحمـاض الدهنيـة غـير المشـبعة بينمـا الليسـيثين يحتـوي 34-57% إلا آن السـفنجوميلين يحتـوي فقـط 5-27%، نسـبة الأحمـاض الدهنيــة عديـدة عـدم التشـبع في السـيفالين مرتفعـة مقارنـة إلى الليسـيثين إلا أن السفنجوميلين يملك تركيز مرتفع من

جدول (13) محتوى الأحماض الدهنية في النوسفولبيدات الفردية في حليب الإنســان (% من المجموع الكلي).

CDS	CMS	SM	PEA	PC	حامض دهني
-	-	2.5	1.1	4.5	C14:0
16.2	13.6	22.5	8.5	33.7	C16:0
0.9	1.3	1.0	2.4	1.7	C16:1
8.7	6.9	8.1	29.1	23.0	C18:0
7.8	5.2	6.2	15.8	14.5	C18:1
-	-	0.5	17.7	15.6	C18:2
–	–	–	4.1	1.3	C18:3
2.8	3.8	0.5	–	-	C20:0
-	-	-	12.5	3.3	C20:4
12.5	17.3	1.5	–	–	C22:0
–	–	–	2.6	0.4	C22:6
3.4	3.9	27.2	–	–	C23:0
1.1	0.4	12.0	–	–	C23:1
20.1	31.9	13.0	–	–	C24:0
20.1	16.8	2.0	–	–	C24:1
1.7	0.3	–	–	–	C25:0
2.6	0.8	–	–	–	C25:1

PC=phosphatidyl choline PEA=phosphatidyl ethanolamine

SM=sphingomyelin CMH=ceramidemonohexose

CDH=ceramidedihexose

جدول(14) محتوى الأحماض الدهنية في الفوسفولبيدات الفردية في حليب الأبقار (% من المجموع الكلي).

G	SM	CDH	CMH	C	PEA	PC	FA
5.7	0.4	0.3	1.0	0.6	1.5	8.4	C14:0
25.6	7.8	7.7	9.3	7.2	11.7	36.4	C16:0
-	-	-	1.4	0.3	2.1	0.6	C16:1
10.9	1.6	3.3	13.7	1.1	10-5	11.1	C18:0
10.3	0.2	1.3	12.2	0.3	46.7	25.7	C18:1
-	0.2	0.2	2.0	0.2	12.4	5.3	C18:2
-	-	-	-	-	3.4	1.1	C18:3
0.9	0.6	1.1	0.9	0.3	-	-	C20:0
-	-	-	-	-	0.9	0.7	C20:4
16.7	20.7	24.9	17.0	17.9	-	-	C22:0
-	-	-	-	-	-	-	C22:6
16.0	30.4	29.5	22.0	38.1	-	-	C23:0
-	5.0	6.6	3.4	-	-	-	C23:1
12.2	22.8	16.5	9.9	29.5	-	-	C24:0
1.6	4.0	3.7	2.1	0.2	-	-	C24:1
-	1.6	0.7	-	1.8	-	-	25:0
-	1.6	1.4	-	-	-	-	C25:1

PC=phosphatidyl choline , PEA=phosphatidyl ethanolamine C=ceramide, CMH-ceramide monohexose, G=gangliosides

CDH=ceramide dihexose, SM=sphingomyelin

الأحماض الدهنية المشبعة طويلة السلسلة، تركيب الأحماض الدهنية للفوسفولبيدات ككل أو فردية يختلف عن دهن الحليب حيث لا توجد أحماض دهنية قصيرة السلسلة من ذرات الكربون 4 لغاية 10، لوحظ وجود أحماض دهنية غير مشبعة في الموقع ألفا، بيتا في كلسيروفوسفولبيدات الحليب وهذا عكس ما موجود في المصادر الحيوانية الأخرى الذي غالبا ما تحتوي أحماض دهنية غير المشبعة في الموقع ألفا أو بيتا وجود أحماض دهنية غير مشبعة في الموقع بيتا، تعتبر الأحماض الدهنية غير المشبعة في

الفوسفولبيدات اكثر عرضة للأكسدة ويمكن توضيح توزيع الأحماض الدهنية في الموقع الأول والثالث من الكلسيروفوسفولبيدات في حليب الأبقار والإنسان (جدول-15).

فصل وتقدير الفوسفولبيدات: يعتمد فصل وتقدير وتقسيم الفوسفولبيدات على طريقة استخلاص المذيب حيث يتم فصل الفوسفولبيدات من غلاف حبيبة الدهن كالآتي:

فرز الحليب الخام الطازج بدرجة حرارة منخفضة ثم غسل القشطة مرات عديدة بواسطة ماء مقطر بارد ثم خض القشطة المغسولة إلى زيد أو استخلاص الدهن من القشطة بواسطة الكحول والايثر حيث تترسب الفوسفولبيدات من المستخلص المركز عند معاملته مع الأسيتون حيث يحصل ذوبان كامل للكلسيريدات الثلاثية والفوسفولبيدات في الايثر بينما يختلف ذوبانهما في الأسيتون وأخيراً تستعمل طريقة الكروماتوكرافيا العمودي باستعمال حامض السالسيليك، هناك طرق فصل محدودة للفوسفولبيدات الذي تذوب في الايثر وعديمة الذوبان في الأسيتون حيث تتضمن السفنجوميلين السيربروسيدات حيث يجري فصل الفوسفولبيدات من الدهون على أساس الإذابة في المذيبات العضوية كالايثر، الأسيتون، الايثانول حيث يكون السفنجوميلين السيربروسيدات غير ذائبة في الايثر والأسيتون بينما السيفالين والليسيثين ذائبة في الايثر وتوجد في المستخلص الايثري ثم يتم تبخير الايثر ثم معاملة الراسب الدهني بالأسيتون الذي يذيب الدهن تاركا الليسيثين والسيفالين كراسب غير ذائب ويمكن فصل الليسيثين عن السيفالين بواسطة الايثانول حيث يكون الليسيثين ذائب بينما السيفالين غير ذائب أو يمكن استخلاص الدهن بطريقة روز- كوتلب حيث يتم تبخر الايثر ثم إضافة نترات المغنيسيوم لمنع فقد الفسفور أثناء الحرق ثم تقدير الفسفور بطريقة ضوئية ثم يحول الفسفور إلى فوسفولبيدات.

وزن الفوسفولبيدات = وزن الفسفور × 25.94

جدول(15) توزيع الأحماض الدهنية في الموقع الأول والثالث من الفوسفاتيديل كولين وايثانول أمين في حليب الأبقار والإنسان.

	الأبقار				الإنسان			
	فوسفاتيديل كولين		فوسفاتيديل ايثانول أمين		فوسفاتيديل كولين		فوسفاتيديل ايثانول أمين	
	م-1	م-3	م-1	م-3	م-1	م-3	م-1	م-3
C14:0	5.6	10.8	1.9	1.3	3.4	4.9	8.2	1.0
C16:0	41.6	30.6	19.7	4.7	32.2	32.3	3.3	8.2
C16:0	0.6	1.2	1.2	5.2	1.5	2.2	1.3	3.3
C18:0	17.5	2.4	19.0	1.3	43.9	2.1	15.3	1.3
C18:1	20.3	27.8	45.8	47.8	14.3	13.7	30.2	15.3
C18:2	2.7	9.2	5.9	21.4	2.7	30.9	5.1	30.2
C18:3	0.8	1.8	1.1	4.5	-	2.0	-	5.1
C20:3	-	1.6	0.2	2.2	-	3.9	-	5.4
C20:4	0.2	1.2	0.2	3.0	-	6.6	-	20.9
C22:6	-	-	-	-	-	0.8	-	5.2

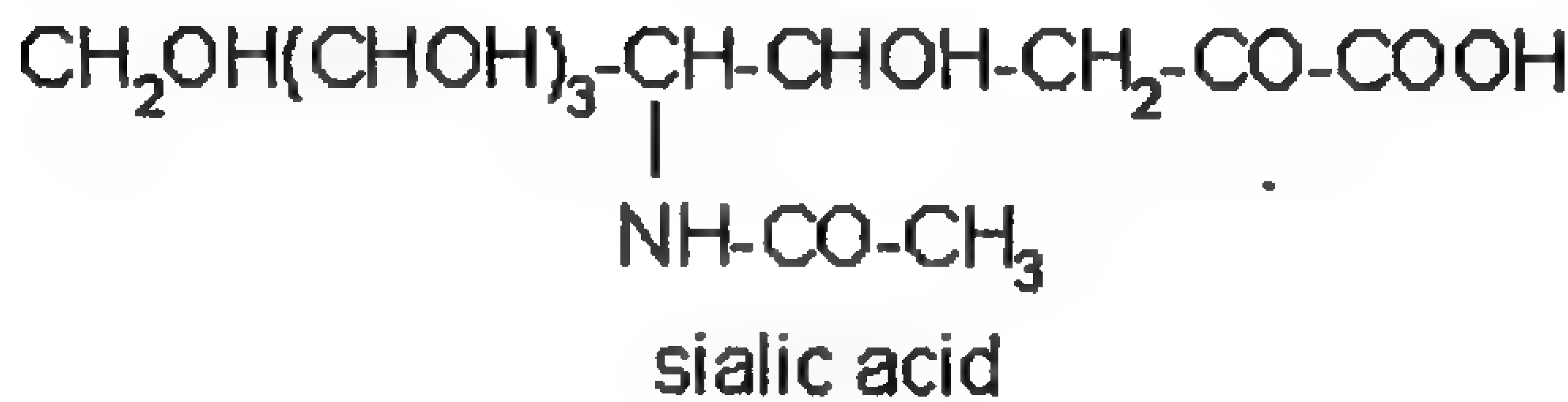
2- اللبيدات السكرية

أ) كانكليوسيدات Gangliosides: هي لبيدات تحتوي كربوهيدرات تتكون من حامض السياليك، هكسوز أمين، هكسوزات، الأحماض الدهنية، قاعدة سفنجوسينية وهناك monosialogangliosides, disialogangliosides trisialogangliosides, وهي لبيدات منخفضة الوزن الجزيئي مع مركبات سكرية متجانسة او لبيدات مرتفعة الوزن الجزيئي وبسبب التباين هو وجود السكريات وهي تحتوي واحد أو اكثر من حامض السياليك لكل جزيئة وهي تدخل في تركيب الخلايا العصبية، أطلق عليها تعبير standin للبيدات مرتفعة الوزن الجزيئي الذي تكون خالية من حامض السياليك أو تعبير mucolipid وهي مركبات معقدة موجودة بكميات قليلة جدا في الحليب من6-7,4ملي مول حامض سياليك\غم بروتين، محتوى حامض السياليك يتراوح من1-5 جزيئات\جزيئة من الكانكليوسيدات وهي تملك مجاميع قطبية كبيرة وتتألف من عدد من الوحدات السكرية أي واحد أو اكثر من السكريات الطرفية هو N-acetyl-sialic acid الذي يملك شحنات سالبه في أس

هيدروجيني 7 كما يوجد في السلاسل الجانبية من السكريات المتعددة للبروتينات السكرية في غلاف حبيبة الدهن وهي تتضمن ثلاث أجناس هي:

وتتكون الكانكليوسيدات من:

أ. حامض السياليك: مركب ناتج عن تكثيف حامض البيروفيك مع N-acylmannosamine ويسمى Neuraminic acid وهو ذو وزن جزيئي $C_9H_{17}O_8N$ أو يحصل ارتباط D-galactose مباشرة إلى حامض السياليك في الكانكليوسيدات ومصدر حامض السياليك في اللبائن هو phoshoenolpyruvate و N-acyl-D-mannosamine يحفز التخليق الحيوي بواسطة kinase وإنزيم التكثيف وإنزيم إزالة الفسفور أو يحفز بواسطة التكثيف مع cytidine triphosphate (CTP)



sialic acid

ب. الهكسوزات والهكسوزات أمين hexoses و hexosamines: معظم الكانكليوسيدات تحتوي هكسوز أمين في كانكليوسيدات الدماغ الذي تحتوي D-galactosamine الذي يوجد بشكل مؤستل ويمكن وجود الكالاكتوز والكلوكوز فقط في الكانكليوسيدات.

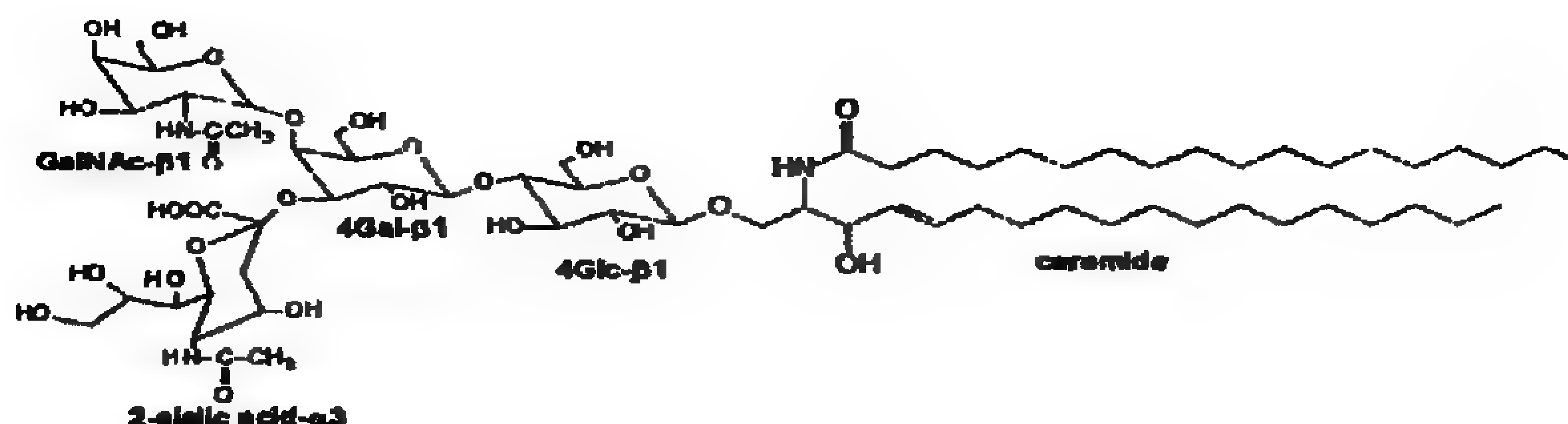
ج. الأحماض الدهنية: الأحماض الدهنية الأساسية في الكانكليوسيدات الدماغية هي حامض الستياريك الذي يتكون من 80-90% من الأحماض الدهنية الكلية في كانكليوسيدات الدماغ ويمكن وجود lignoceric acid الذي يشكل 75% من كانكليوسيدات الخيل بينما حامض nervonic acid في كانكليوسيدات الكلاب وكذلك حامض behenic acid.

د. السفنجوسين.



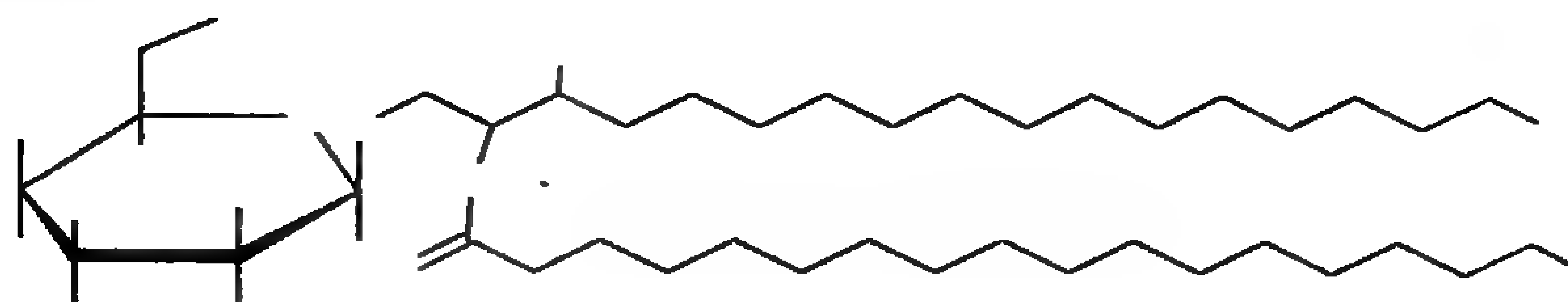
$CH_3-(CH_2)_{12}-CH=CH-CHOH-CHNH_2-CH_2OH$

Sphingosine

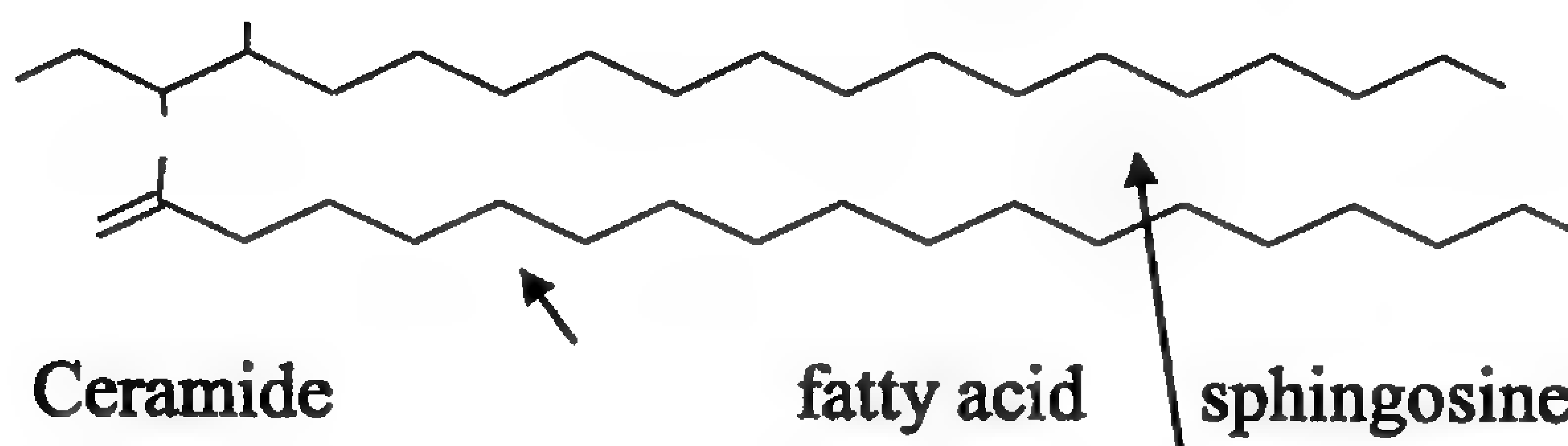


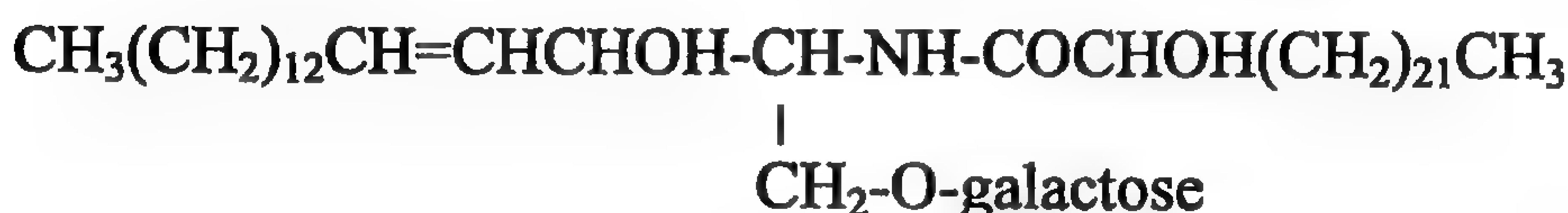
G_{MT}-Ganglioside

ب) السفنجولبيدات السكرية **Glycosphingolipid**: تعود إلى صنف الفوسفوسفنجولبيدات والذي تتألف من ارتباط سفنجوسين مع حامض دهني كالاكتوز، 40% من السيربروسيدات الكلية في الحليب تحدث بشكل كلايكوسيرمايد، 60% بشكل لاكتوسيرمايد، تحتوي حبيبة الدهن 70% من السيربروسيدات وهي تقدر 2% من الفوسفولبيدات وتركيبها الكيمياوي له علاقة مع السفنجوميلين، إي إنها لاتحتوي فسفور وغير مشحونة، حيث تستبدل مجموعة الفوسفاتيديل كولين للسفنجوميلين بواسطة سكر سداسي أحادي غالبا ما يكون كالاكتوز بواسطة رابطة كلوكوسيدية، الأحماض الدهنية الموجودة في السيربروسيدات تملك ذرات كربون من 22-26 الذي غالبا ما تكون حاوية اصرة مزدوجة أو مجموعة هيدروكسيل في الموقع ألفا، تصنف مع الفوسفولبيدات مع إنها لا تملك فسفور لأنها تملك نفس صفات الفوسفولبيدات، تملك نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة، وتملك قاعدة قوية عضوية، لا تذوب في الايثر والايثر البترولي إلا إنها تذوب في الكحول الساخن وحامض الخليك، ويتحلل بالسوائل والمحاليل الكحولية الحامضية إلى مكوناته الرئيسية، لا يملك شحنات كهربائية لأن المجاميع القطبية تكون متعادلة، ومحتواه في غلاف حبيبة الدهن 80 ملغم\100غم من حبيبات الدهن و 0.4 ملغم\م^2 مساحة سطحية لحبيبة الدهن وبشكل 3% من الغلاف الكلي و3.5 ملي مول\100 ملغم بروتين في غلاف حبيبة الدهن.



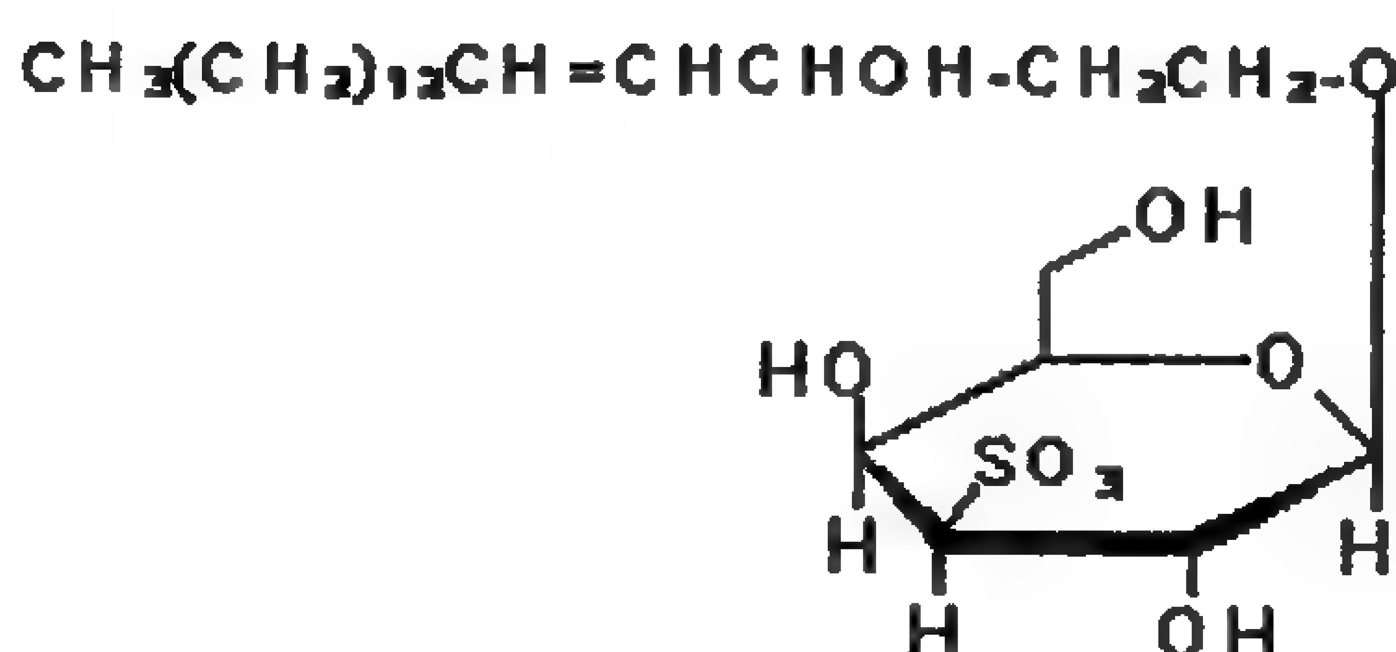
Glucosylceramide





Galactosyl ceramide

ج) اللبيدات الكبريتية **Sulpholipids**: تنتمي إلى صنف الفوسفوسفنجوميلينات وهي سيريبروسيدات الذي فيها الكالاكتوز يرتبط الى كبريت وهي تمثل مجموعة فرعية من السفنجولبيدات الكبريتية.



Sulphogalactosyl ceramide

ثالثا: اللبيدات المشتقة Derived lipids وهي لبيدات مشتقة من اللبيدات البسيطة والمركبة الذي عند التحلل المائي لها تعطي أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة، كلسيرول، ستيرولات كحولات، الديهايدات، كيتونات، ويعبر عنها باللبيدات المتعادلة او غير القطبية، معظمها تملك حامض فسفوريك بشكل رابطة استر مع كحول نتروجيني أو

غير نتروجيني تعرف كلسيروفوسفاتيدات أو وجود سفنجوسين تعرف سفنجوفوسفاتيدات أو لبيدات خالية من الفسفور وهي مشتقات سفنجوسين الذي يملك حامض دهني طويل السلسلة مع سكر سداسي مع كربوهيدرات تعرف اللبيدات السكرية أو حامض دهني مع كبريتات تعرف اللبيدات الكبريتية أو حامض دهني مع سكر سداسي أميني أو سكر بشكل معقد يعرف اللبيدات البروتينية، وهي مواد متصبنه أو غير متصبنة.

1. **المواد غير المتصبنة:** هي تلك المواد الذي توجد في اللبيدات الاعتيادية والذي لا يمكن تصبنها بالقلوي إلا إنها ذائبة في الايثر والايثر البترولي لأن الصابون لا يكون ذائب بالايثر ويمكن فصلها من خليط الدهن بواسطة الاستخلاص مع المذيبات العضوية بعد التصبن للدهن وهي تتضمن الكيتونات، الهيدروكربونات، الكحولات، الستيرولات ومنها الكولسترول والفيتامينات الذائبة في الدهن والكاروتينويدات، أساس تقديرها في دهن الحليب هو تحليل وزن كمية من الدهن في زيادة من قاعدة كحولية 0.05ع ثم الغليان لمدة ساعة وتحت تلك الظروف تتحلل الكلسيريدات الثلاثية ومواد الاستر الأخرى الى أملاح الأحماض الدهنية والكلسيرول وكمية قليلة من مركبات الاستر الأخرى ثم يخفف المحلول الصابوني في الماء ويستخلص عدة مرات تحت ظروف معينه بواسطة الايثر الاثيلي ثم يغسل مستخلص الايثر لإزالة المواد غير المتصبنه ثم يبخر ومن ثم يجفف الى وزن ثابت، الراسب الجاف يمثل المواد غير المتصبنه في دهن الحليب وتتراوح كميتها من0,3-0,45٪ من الوزن الكلي لدهن الحليب.
2. **المواد المتصبنة:** هي تلك المكونات الذي توجد في اللبيدات الاعتيادية والذي تتصبن بالقلوي والذي لا تذوب بالايثر لأن الصابون لا يذوب بالايثر وهي تتضمن الأحماض الدهنية الحرة، الكلسيريدات، الكلسيريدات الحامضية والكيتونية والهيدروكسيلية واللاكتونات والمركبات الفسفورية أو الكبريتية.

أو يمكن تصنيف اللبيدات الى:

1. **اللبيدات الرئيسية** مثل الكلسيريدات والفوسفولبيدات.
2. **اللبيدات الثانوية في الحليب:** توجد في الحليب العديد من اللبيدات والمركبات الذائبة في الدهن بتراكيز منخفضة جدا وهي تتضمن العديد من المركبات ذات الاهمية الفسيولوجية للرضيع هي الهرمونات والفيتامينات بالاضافة الى بعض المواد الذي

تعزى الى الطعم والصفات الحسية في الحليب ومنتجاته بالاضافة الى بعض المواد الذائبة في الدهن الغريبة المختلفة مثل ثنائي الفنيل،[48] ومن تلك المكونات هي:

1. الكلسيرولبيدات **glycerolipids**: توجد في الحليب بعض اصناف اللبيدات البسيطة مثل كلسيرول الاسيل الثلاثي الحاوي حامض الخليك الذي يمكن فصلة من الاحماض الدهنية طويلة السلسلة والذي توجد بكميات قليلة جدا في حليب الابقار، الاغنام والماعز وكلسيرولات الاسيل الثلاثية تحتوي احماض دهنية هيدروكسيلية الذي تمثل 0,16% من اللبيدات الكلية في حليب الابقار والذي يمكن عزلها بشكل مشتقات حامض بيروفيك – ثنائي نتروفنيل هايدروزون لتميز مكونات الاحماض الدهنية كما تحتوي احماض كيتونية من نوع بيتا الذي امكن الحصول عليها من دهن الزبد بتركيز 0,045% من اللبيدات الكلية بالاضافة الى ذلك هناك الاسيل alkyldiacyl glycerol الموجودة في اللبيدات المتعادلة في دهن حليب الام0,1% والابقار 0,01% والاغنام 0,02% مع كميات قليلة جدا من 2-O-methoxy الذي يماثل الفوسفولبيدات كما توجد نفس المركبات في حليب الماعز والخنزير ولحد بكميات كبيرة في اللبأ اكثر من متوسط ونهاية مرحلة الحلب، فان alk-1-enyldiacylglycerol أو بلازمالوجينات متعادلة تشكل 0,015% من اللبيدات الكلية في دهن حليب الابقار والديهايدات مشتقة منها تحتوي نسبة مرتفعة من الاحماض الدهنية المتفرعة 30%.
2. الهرمونات الستيرويدية والستيرولات: يشكل الكوليستيرول 95% من المركبات الستيرولية في الحليب الا ان كميات قليلة من الستيرولات الاخرى الموجودة في دهن حليب الابقار مثل β-sitosterol ,lanosterol , dihydrolanosterol , Δ^4-cholesten-3-one, $\Delta^{3,5}$- cholestadiene-7-one, 7-dehydrocholesterol بينما stigmasterol , Δ^5-avenasterol ايضا يمكن وجودها في الحليب ونفس الستيرولات موجودة في دهن حليب الجاموس ويحتوي حليب الأم فايتوستيرولات بالاضافة الى الكولستيرول الا ان هناك تراكيز نسبية تعتمد على طبيعة الغذاء ومرحلة الحلب وهناك العديد من الهرمونات الستيرويدية مثل البروجستيرون، oestrogens,corticosteroids المكمكن وجودها في الحليب بعضها مهم فسيولوجيا للرضيع.
3. الهيدروكربونات: يحتوي الحليب على السكوالين والكاروتين كمكونات ثانوية لدهن الحليب وتوزيعها بين الحبيبات الدهنية وغلافها فالكاروتين يقع بصورة رئيسية

في قطيرات الدهن وكميات قليلة جدا من C17:0–C4.0 بالاضافة الى الهيدروكربونات الزوجية والاعتيادية والمتفرعة من سلالات 1-cyclohexyl للهيدروكربونات الذي امكن كشفها في دهن حليب الابقار بالاضافة الى pristane ,phytane مثل phyt-1-ene,phyt-2-ene,neophytadiene والعديد من المركبات ذات العلاقة، هناك العديد من الهيدروكربونات الذي توجد في الحليب بكميات قليلة ومنها الكاروتينويدات، تمثل نوع بسيط من اللبيدات وهي تحدث بشكل سلاسل مستقيمة، متفرعة قد تكون مشبعة أو غير مشبعة ذات أطوال تختلف وهي تتضمن:

أ. **البارافينات المشبعة الاعتيادية:** أي مستقيمة السلسلة الذي تملك صيغة تركيبية CH_3-(CH_2)n-CH_3 حيث أن n من 6 لغاية 36 أو اكثر من ذرات الكربون (جدول –16).

جدول(16) بعض الهيدروكربونات

الصيغة الجزئية	بارافين اعتيادي	ISO PARAFFIN	ANTEISO
$C_{10}H_{22}$	Decane	2-methyl nonane	3-methyl nonane
$C_{12}H_{26}$	Dodecane	2-methyl undecane	3-methyl undecane
$C_{14}H_{30}$	Tetradecane	2-methyl tridecane	3-methyl tridecane
$C_{16}H_{34}$	Hexadecane	2-methyl pentadecane	3-methyl pentadecane
$C_{17}H_{36}$	Heptadecane	2-methylhexadecane	3-methyl hexa decane
$C_{18}H_{38}$	Octadecane	2-methyl heptadecane	3-methyl hepta decane
$C_{20}H_{42}$	Eicosane	2-methylnpnadecane	32-methyl nonadecane
$C_{21}H_{44}$	Heneicosane	2-methyl eicosane	3-methyl eicosane
$C_{22}H_{46}$	Doeicosane	2-methyl heneicosane	3-methyl heneicosane
$C_{24}H_{50}$	Tetracosane	2-methyl tricosane	3-methyl tricosane
$C_{25}H_{52}$	Pentacosane	2-methyltetracosane	3-methyl tetracosane
$C_{26}H_{54}$	Hexacosane	2-methyl pentacosane	3-methyl pentacosane
$C_{28}H_{58}$	Octacosane	2-methyl heptacosane	3-methyl heptacosane
$C_{30}H_{62}$	Triacontane	2-methyl nonacontane	3-methyl nonacontane
$C_{32}H_{66}$	Dotriacontane	2.methyl hentriacontane	3-methyl hentriacontane
$C_{34}H_{70}$	Tetra triacontane	2-methyltritriacontane	3-methyltritriacontane
$C_{36}H_{74}$	Hexatri acontane	2-methylpentatriacontan	3-methylpentatri acontane

ب. **البارافينات أحادية السلسلة المتفرعة:** وتحدث في نوعيـن هما إما iso ذات صيغة تركيبيـة $CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)n-CH_3$ حيـث أن n مـــن 4 إلى 32 ذرة كربون أو اكثر أو anteisi وهي ذات صيغة تركيبية $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)n-CH_3$ حيث أن n من 3 لغايــة 34 ذرة كربون أو اكثر (جدول-16).

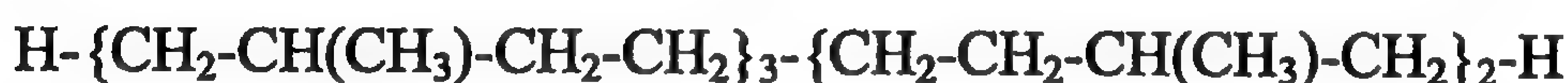
ج. **البارافينات متعددة التفرع ومنها:**

1. **Farnesane** ذو صيغة جزئية $C_{15}H_{32}$ أو ما يسـمى 2,6,10-trimethyl dodecane ذات صيغة تركيبيـة $H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2\}_3-H$.
2. **Pristane:** ذات صـيغة جزيئيه $C_{19}H_{40}$ أو مـا يسـمى 2,6,10,14-tetra methyl pentadecane وهي ذات صيـــغة تركيبيه



$$H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2CH_2)_3-CH_2CH(CH_3)-CH_3$$

3. **phytane:** ذو صـيغة جزيئيه $C_{20}H_{42}$ أو مـا يسـمى 2,6,10,14-tetra methyl decane وهـي ذات صـيغة تركيبيـة $H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2\}_4-H$
4. **السكوالين Squalene:** أو ما تسـمى 2,6,10,15,19,23-hexamethyl tetra cosane وذات صيغة تركيبية



$$H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2\}_3-\{CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2\}_2-H$$

وهي من المركبات غير المتصبنة في دهـن الحليـب وهـو سـائل زيـتي يقـدر 7 ملغم\100غم دهن وهو مركب وسطي في تركيب الكلسيرول ويتكون من تربين ثلاثي.

5. **الفيتاميدات الذائبة بالدهن:** هناك العديد من الفيتامينات الذائبة في الـدهن هـي K, E,D,A في الحليب وهي ذات اهمية تغذوية مهمة للرضيع ويمكن ملاحظة التركيب الكيمياوي لها في حليب الاجناس المختلفة (جدول -17) وفيتامين D ذات

جدول (17) محتوى الفيتامينات في حليب الأجناس المختلفة.

الجنس	VIT.A	VIT.D	VIT.E	الجنس	VIT.A	VIT.D	VIT.E
أبقار	410	25	1	إنسان	750	50	3
ماعز	700	23	<1	فأر	144	5	3

طبيعة فعالة فسيولوجيا في حليب الام وخاصة 2-hydroxy vitaminD الذي يشكل 75% من فعالية الفيتامين D_2,D_3 مقارنة مع بقية الحيوانات الاخرى ولا توجد كبريتات فيتامين D او لا تملك أي نشاط حيوي وهناك اشكال مختلفة من فيتامين E في الحليب ففي حليب الابقار فان الفا توكوفيرول هو المكون الرئيسي وكاما – توكوفيرول يوجد بكمية قليلة ويحتوي حليب الام كميات قليلة من بيتا، كاما وسكما توكوفيرولات بالاضافة الى الفا –توكوفيرول.

6. البروستاكلاندينات: يحتوي حليب الانسان على بروستاكلاندينات E,F بتراكيز 100 ضعف اكثر من بلازما الشباب كما يمكن وجود A_1 ويوجد البروستاكلاندين F في حليب الابقار والماعز وهي تستعيد فعاليتها الحيوية خلال الخزن والتصنيع، هناك العديد منها في الحليب وهي مجموعة من المركبات الذي تتضمن مشتقات الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية أو الكيتونية وهي خماسية الحلقة لذرات الكربون 20 ولا يعرف فيما اذا كان لها دور فسيولوجي وتلف نشاطها الحيوي خلال الخزن وعمليات التصنيع ويحتوي حليب الام على بروستاكلاندينات F, E بتركيز يصل 100ضعف مقارنة مع بلازما الانسان وهذا ما يجعلها ذات وظيفة فسيولوجية مثل حركة الامعاء وهي تتركب بواسطة تكوين مركبات حلقية من مركز سلسلة الكربون للأحماض الدهنية غير المشبعة الأساسية الذي تملك 20 ذرة كربون مثل اركيدونيك لتكوين حلقة خماسية حلقية، لذلك فأن الأحماض الدهنية الأساسية تلعب دوراً مهماً في تكوين البروستاكلاندينات وهي مركبات حامضية تذوب في الدهن وهي المركبات المشتقة من حامض البروستانويك مع واحد أو اكثر من الأواصر المزدوجـــة (الشكل-2) وهي تتضمن ستة سلاسل مختلفة (جدول-18).
7. الكارنتين وكارنتينات الاسيل **caritine & acylcarnitnes**: الكارنتين هو عامل مرافق رئيسي لأكسدة الاحماض الدهنية في الانسجة الحيوانية والذي يفرز الى حليب المجترات وهو يوجد اما بشكل مؤستر مثل كارنتين الخلات او بشكل حر ويحتوي حليب الانسان كميات قليلة منه بعضها مؤستل بواسطة الخلات واحماض

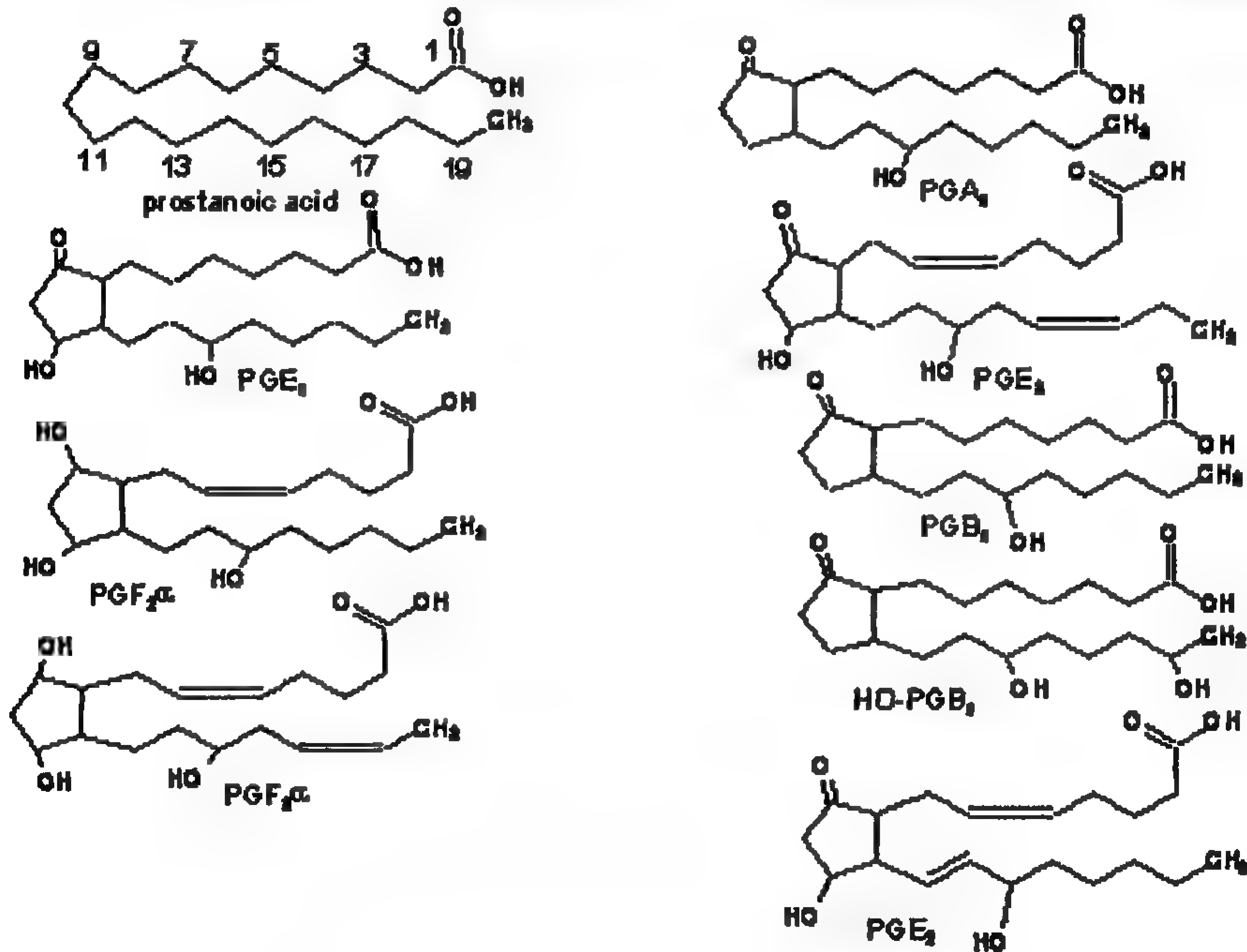
دهنية طويلة السلسلة وفي حليب الانسان والفأر فأن نسبة كبيرة منه لازمة للرضيع لسد متطلبات الرضيع بشكل انزيمات لتخليق الاحماض الدهنية واهميته الغذائية غير معروفة.

8. مركبات الطعم: المركبات الاليفاتية مسؤولة عن الطعم والاستساغة للحليب ومنتجات الالبان وهناك العديد من المركبات الذي تكون مسؤولة عن الطعم في الحليب المشتقة كيمياويا أو كيموحيويا من لبيدات الحليب بواسطة التحلل المائي لمكونات دهن الحليب وعندما توجد في مستويات اعتيادية فأنها تعطي الطعوم المرغوبة الا انها تتغير نسبتها وتزداد في التركيز مما تعطي الطعوم غير المرغوبة ومن المركبات المسؤولة عن الطعوم غير المرغوبة هي الناتجة عن التزنخ التاكسدي او التلف الحيوي خلال الخزن غير المناسب واكسدة كميات قليلة من الاحماض الدهنية pentenoic fatty acid في الزبد يمكن ان تعطي فنيل كيتونvinyl ketone، oct-1-en-3-one, octa-1-cis-diene-3-one الذي تعطي الطعم المعدني ومن مركبات الطعم الذي درست هي اللاكتونات ومثيلات الكيتونات بالاضافة الى الالديهايدات قصيرة السلسلة والاحماض الدهنية والذي توجد بشكل حر او مؤستر وهي توجد بشكل مرتبط مثل مشتقات glucoronide,sulphate ويحتوي دهن الحليب كميات قليلة نسبيا من كاما وسكما لاكتونات بشكل حر وهي تتكون من 6 الى 18 ذرة كربون ومركبات مشبعة اعتيادية وكميات قليلة من مكونات احادية الاصرة المزدوجة متفرعة السلسلة وكذلك وجود مولدات الطعم مثل الاحماض الهيدروكسيلية في الموقع الرابع والخامس المؤسترة الى الموقع الاولي في الكلسيريدات الثلاثية وهي تكون اللاكتونات تلقائيا عندما تتحلل الكلسيريدات الثلاثية كما يحتوي دهن الحليب كميات من الاحماض الاكيتونية من نوع بيتا المرتبطة الى الكلسيريدات الثلاثية والذي تتحلل بسرعة حيث يتم نزع مجاميع الكربوكسيل لتكوين مثيل

جدول (18) تصنيف البروستاكلانديات.

سلسلة	بديل في كربون9	البديل في كربون 11	موقع الاصرة المزدوجة
A	-CO-	-	بين 10,11
B	-CO-	-	بين 11,12
C	-CO-	-	بين11,12: 13,14

سلسلة	بديل في كربون9	البديل في كربون 11	موقع الاصرة المزدوجة
D	HO-	-CO-	بين13,14
E	-CO-	HO-	E_1 بين 13,14 E_2 بين 5,6 :13,14 E_3 بين 13,14 غير متناظر:17,18متناظر
F	HO-	HO-	F1 بين 13,14 غير متناظر F2 بين 13,14 غير متناظر:5,6 متناظر 13,14 F3 غير متناظر ،5,6 متناظر



الشكل(2) الأشكال المختلفة للبروستاكلانديات.

كيتونات مثل alkan-2-one ويملك الحليب كميات قليلة جدا من اللاكتونات في الحليب الطازج وهي مسؤولة عن الطعوم التوية لدهن الحليب ويحصل ارتفاعها في الحليب المجفف او السمنه كنتيجة لتسخين او الخزن الطويل او تسبب طعم غير مرغوب خلال الخزن (جدول-19).

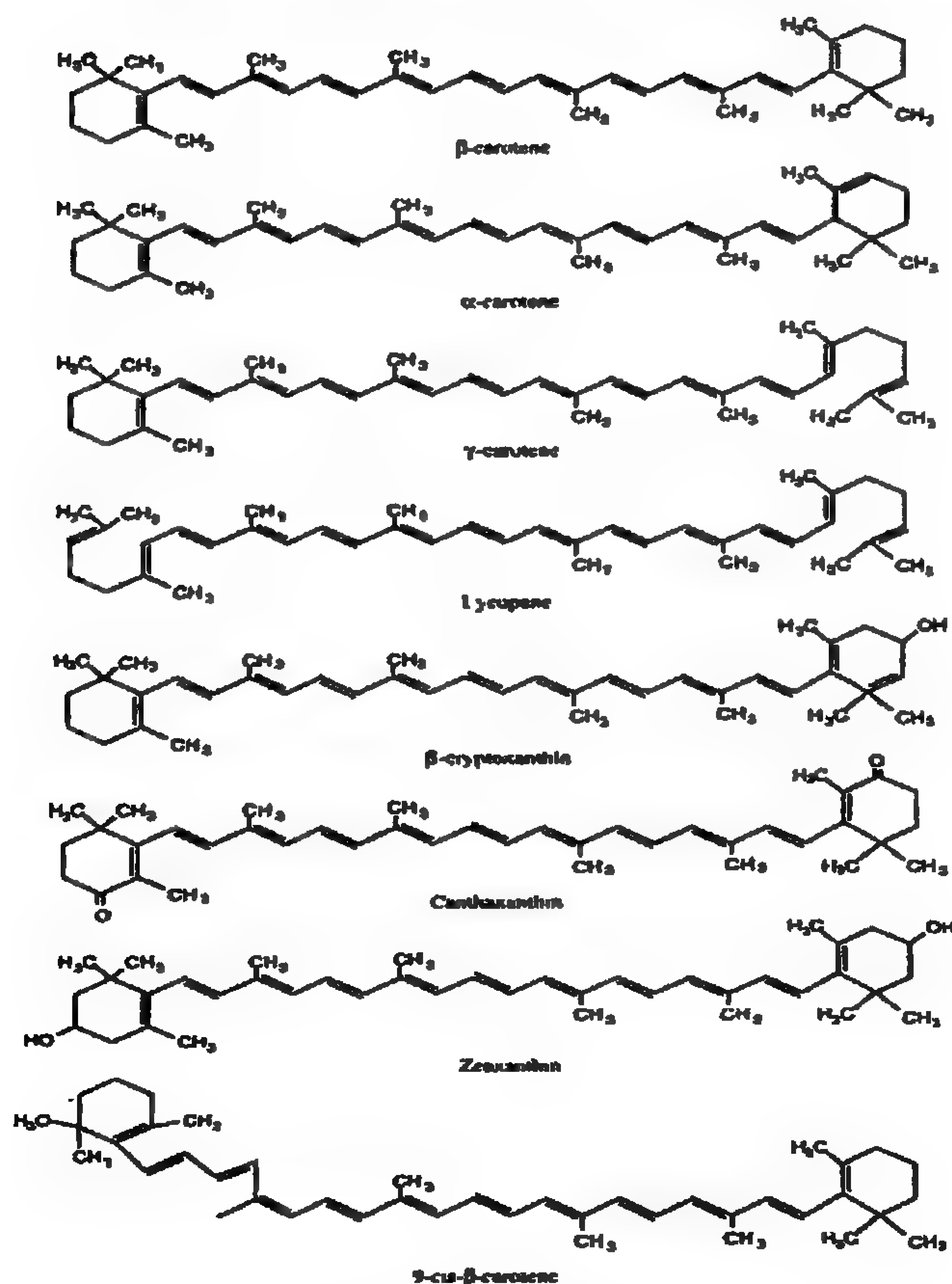
9. السيراميد والكلايكوسفنجولبيدات: يحتوي حليب الابقار سيرمايدات حرة هي مشتقات N-acyl للسفنجوسين قاعدي طويل السلسلة حيث ان الفوسفولبيدات والكلايكوسفنجولبيدات مشتقة من السيرامايد الذي تقع في غلاف حبيبة الدهن ومن الكلايكولبيدات الرئيسية في حليب الابقار هي hexoyl ceramide الاحادية والثنائية وهي سيرمايدات glucosyl & lactosyl ceramides ويعتبر كالاكتوسيل سيرامايد 88% من monohexyl ceramide الرئيسية في غلاف حبيبة دهن الحليب والذي يصاحبها lactosyl ceramide ومركبات اكثر تعقيد مثل كلايكوسفنجولبيدات متعادلة بالاضافة الى عدد كبير من الكانكليوسيدات وهي كلايكولبيدات حاوية حامض السياليك الذي يمكن وجودها في غلاف حبيبة دهن الحليب الابقار والجرذي.

جدول(19) محتوى اللاكتونات في دهن الحليب(جزء بالمليون).

ذرات كربون	سكما لاكتون	كاما لاكتون	ذرات كربون	سكما لاكتون	كاما لاكتون
6	2.0	قليل جدا	13	1.5	0.5
7	قليل جدا	قليل جدا	14	40.7	1.4
8	3.8	0.5	15	6.4	1.3
9	قليل جدا	0.2	16	32.3	1.3
10	17.7	1.2	18	35.0	-
11	0.7	0.5	19	5.0	-
12	28.9	1.6			

10. الكاروتينويدات **Carotenoids** هي مركبات ذائبة في الدهن مثل الكاروتين والزانثوفيل الذي تعطي الحليب، القشطة، الزبد السمنة Ghee والدهن الحر Free fat، اللون الأصفر أو الأصفر الذهبي، مصدر الكاروتينويدات هو النباتات إلا إنها تظهر في حليب الأجناس المختلفة نتيجة تغذية الحيوانات على تلك النباتات، حيث تختلف قابلية حيوان الحليب في نقل الكروتين من العلف إلى دهن الحليب ثم يختلف ذلك مع اختلاف الأجناس، السلالات والأفراد حيث أن الأبقار تكون اكثر كفاءة في نقل الكاروتين من العلف الأخضر الى دهن الحليب من الجاموس الذي ليست لها القابلية لتحويل الكاروتين إلى فيتامين A لذلك فأن دهن حليب الجاموس ذات لون ابيض، محتوى الكاروتينويدات في حليب الجاموس 0,25-0,48 ميكروغرام\غم

دهـن يختلف عن حليب الأبقار 30 ميكروغرام\غم دهن، بعض السلالات لها القابليـة لتعطي حليب ذات لون اصفر فاتح بينما الأخرى تعطي لون عميق ذلك يعتمـد علـى طبيعة الغذاء وفصل السـنة ويختلـف محتـوى الكاروتينويـدات في الحليـب مـع اخـلاف السلالت وفصـول السـنة ونـوع العلـف لأن مصـدرها الرئيسـي هـو العلـف فـاذا كـان العلف غني في الشيلم والجت يكون غنيا في الكاروتينويدات مقارنة مع السايلج والتبن وارتفاع محتواها في العلف يجعل لون الحليب وهن الحليب اكثر اصـفراراً حيـث يكـون لون الزبد من حليب الابقار المغذاة على علف اخضر اكثر اصفرارا من الابقار المغـذاة على عليقة جافة شـتاءا وخاصة العلـف الاخضـر الغـني بالشـيلم حيـث ترتفـع كميـة الكاروتينويدات في فصل الصيف والربيع بسـبب تنـاول أعـلاف خضـراء لأنهـا تحتـوي نسبة عالية من الكاروتين ولا تستطيع الاغنام والماعز من نقل



الشكل (3) انواع الكاروتينويدات.

الكاروتينويدات الى حليبها والذي يكون اكثر بياضا من حليب الابقار مما يقلل ذلك من قبولية منتجات البانها مثل الجبن والزبد والقشطة والايس كريم ومن الكاروتينويدات الموجودة في الحليب هي ألفا – كاروتين، بيتا- كاروتين، كاما- كاروتين، كربتوزانثين cryptoxanthine، ليكوبين lycopene، نيو- بيتا – كاروتين -neo β-carotene، ليوتين lutein، زانثوفيل xanthophyll، زيازانثين zea xanthine (الشكل-3) إلا أن أكثرها انتشارا وأهمية في الحليب هو بيتا – كاروتين وهي توجد بعدة أشكال هي ألفا- كاروتين، بيتا- كاروتين، كاما- كاروتين، كربتوزانثين، ليكوبين، نيو- بيتا- كاروتين، ليوتين، زانثوفيل وزيازانثين.

بيتا- كاروتين β-carotene: يحتوي حلقتين من â-ionone مرتبطة مع أربع سلاسل من وحدات isoprene ويكون مشابه تماما إلى ألفا ماعدا أن الاصرة المزدوجة في الحلقة الثانية تكون بين ذرات الكربون الخامسة والسادسة.

ألفا- كاروتين α-carotene: يملك حلقتين من ألفا- اونيون α-onone مرتبطة مع أربع سلاسل من وحدات isoprene حيث أن الاصرة المزدوجة في الحلقة الثانية تكون بين ذرات الكربون الرابعة والخامسة.

كاما- كاروتين γ-carotene: يكون مشابه تماما إلى بيتا- كاروتين الذي يكون فيه الحلقة الثانية مفتوحة ما بين ذرتي الكربون الأولى والسادسة ولا تبقى فيه إلا حلقة واحدة من α-ionone تجعله يفتقد فعاليته كليا أو جزئيا أي قد يفقد 50% من فعاليته.

الليكوبين lycopene: يشبه بيتا- كاروتين إلا أن كلا الحلقتين تكونا مفتوحتين بين ذرتي الكربون الأولى والسادسة ويكون فعال حيويا.

الكربتوزانثين cryptoxanthine: هو بيتا كاروتين فيه مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مع ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الثانية للبيتا- كاروتين.

الليوتين Lutein: هو الفا كاروتين فيه مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مع ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الثانية والاولى.

زيازانثين zeaxanthine: هو بيتا – كاروتين فيه مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مع ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الأولى والثانية.

بيتا – زيازانثين β-zeaxanthine: هو كاما – كاروتين لا يوجد فيه الرابطة المزدوجة في الحلقة الثانية من السلسلة.

لا يحتوي الزبد على ألفا كاروتين إلا انه عند تغذية الأبقار على الجزر الحاوي على الكاروتين، فأن الحليب يحتوي حوالي 25% من مجموع الكاروتينويدات بشكل ألفا كاروتين الذي يظهر في الحليب، ظهور اللون الأصفر – الأصفر الذهبي يتوقف على كمية الدهن، حجم حبيبات الدهن ومحتوى الدهن من الكاروتين يعطي الحليب اللون الصفر كما يكون حليب الجرسي والجرنسي اكثر غزارة من الفريزيان والايرشير، وجود الكاروتين في الحليب يكون مهم للأسباب التالية:

1. له صفة تلوين الحليب باللون الأصفر الفاتح إلى الأصفر الذهبي.
2. له صفة مانعة للأكسدة.
3. مولد لفيتامين A لأن تحطيمه إلى نصفين متساويين، كل نصف مع جزيئه ماء لتكوين فيتامين A.
4. يلعب دوراً مهماً في الرؤية لان نقص فيتامين A في الغذاء يؤدي إلى العشو الليلي لان فيتامين A يدخل في تركيب شبكية العين.

11. الأحماض الدهنية الحرة Free fatty acids: كميات قليلة من الأحماض الدهنية الحرة الذي توجد في دهن الحليب الطازج الذي تقدر 0,5 ميكرومول\مل ووجودها ناتج عن تخليق أو تركيب أو تصنيع غير كامل للكلسيريدات في الغدد اللبنية ويزداد تركيزها في الحليب بسبب التحليل المائي للدهن بواسطة نشاط إنزيم اللايبيز أو الحرارة، مرض التهاب الضرع إلا انه هناك نسبة كبيرة توجد في الدهن المفروز من الحليب أو القشطة المعرضة لنشاط بكتيري، مخزون لفترة طويلة أو معرض إلى تجنيس أو تحريك، تركيب الأحماض الدهنية الحرة في الحليب الطازج تكون مشابه تماما إلى الأحماض الدهنية الموجودة في كلسيريدات الحليب، فأن الأحماض الدهنية الحرة قصيرة السلسلة تكون اكثر ذوبانا بالماء واكثر فعالة سطحيا خاصة طويلة السلسلة.
12. البروتينات الدهنية Lipoproteins: هي صنف من اللبيدات الذي فيها مكونات الدهن تتألف من كلسيريدات ثلاثية، فوسفولبيدات، كولسترول واسترات بنسبة ثابتة نسبيا مع البروتينات وهي توجد في غلاف حبيبة دهن الحليب ذو الكثافة المنخفضة جدا حيث لا توجد روابط تساهمية بين جزيئات الدهن والبروتينات.

13. الكحولات Alcohols: توجد الكحولات في الحليب ومشتقاته بشكل حر أو مؤستر وهي إما أن تكون مستقيمة اعتيادية، متفرعة ذات أطوال مختلفة مع وجود مجموعة كحولية أولية، ثانوية، ثلاثية ورباعية وهي تتضمن:

1. كحولات أولية مشبعة مستقيمة السلسلة تتراوح في ذرات الكربون من 6 لغاية 30 وذات صيغة تركيبية $CH_3-(CH_2)n-CH_2OH$.
2. كحولات أحادية التفرع قد تكون بشكل iso أو anteiso الصيغة تركيبية للايزو

$CH_3-CH-(CH_2)n-CH_2OH$ حيث أن n من 4 لغاية 24 ذرة كربون (جدول-20) بينما anteiso من ذرات الكربون 3 لغاية 21 وذات صيغة تركيبية.
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)n-CH_2OH$

3. كحولات عديدة التفرع (جدول-20) وتتضمن:

Farnesanol: وهي ذات صيغة جزيئيه $C_{15}H_{32}O$ وذات صيغة تركيبية



$H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2\}_3OH$

Pristanol ذو صيغة جزيئيه $C_{19}H_{40}O$ وذات صيغة تركيبية



$H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2\}_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$

Phytanol ذو صيغة جزيئيه $C_{20}H_{42}O$ وذات صيغة تركيبية



$H-\{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2\}_4-OH$

جدول (20) بعض الكحولات الاعتيادية مستقيمة السلسلة والمتفرعة.

الصيغة	NORMAL	ISO FORM	ANTEISO FORM
$C_6H_{13}OH$	1-hexanol	4.methyl –1-pentanol	3-methyl-1-pentanol
$C_8H_{17}OH$	1-octanol	6-methyl-1-heptanol	5-methyl-1-heptanol
$C_{10}H_{21}OH$	1-decanol	8-methyl-1-nonanol	7-methyl-1-nonanol

الصيغة	NORMAL	ISO FORM	ANTEISO FORM
$C_{12}H_{25}OH$	1-dodecanol	10-methyl-1-hendecanol	9-methyl-1-hendecanol
$C_{13}H_{27}OH$	1-tridecanol	11-methyl-1-dedecanol	10-methyl-1-dodecanol
$C_{14}H_{29}OH$	1-tetradecanol	12-methyl-1-tridecanol	11-methyl-1-tridecanol
$C_{15}H_{31}OH$	1-pentadecanol	13-methyl1-tetra decanol	12-methyl-1-tetra decanol
$C_{16}H_{33}OH$	1-hexadecanol	14-methyl-1-penta decanol	13-methyl-1-penta decanol
$C_{17}H_{35}OH$	1-heptadecanol	15-methyl–1-hexa decanol	14-methyl-1-hexa decanol
$C_{18}H_{37}OH$	1-octadecanol	16-methyl-1-hepta decanol	15-methyl-1-hepta decanol
$C_{19}H_{39}OH$	1-npnadecanol	17-methyl-1-octa decanol	16-methyl-1-octa decanol
$C_{20}H_{41}OH$	1-eicosanol	18-methyl-1-nona decanol	17-methyl-1-nona decanol
$C_{22}H_{45}OH$	1-docosanol	20-methyl-1-hen cosanol	19-methyl-1-hen cosanol
$C_{24}H_{49}OH$	1-tetracosanol	22-methyl-1-tri cosanol	
$C_{26}H_{53}OH$	1-hexacosanol	24-methyl-1-penta cosanol	
$C_{28}H_{57}OH$	1-octacosanol	26-methyl-1-hepta cosanol	
$C_{30}H_{61}OH$	1-triacontanol	28-methyl triacontanol	

4. كحولات غير مشبعة أحادية تماثل الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحاديـة وهي ذات صيغة تركيبية $CH_3\ (CH_2)\ n\text{-}CH{=}CH\ (CH_2)\ x\text{-}CH_2OH$.
5. الكحولات الأمينية طويلة السلسلة وهي قواعد طويلة السلسلة تحدث بشكل معقد مثل السفنجولبيدات السيربروسيدات والسيرمايدات والكانكليوسيدات والسفنجوسيل فوسفاتيدات ومنها $CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}CHNH_2\text{-}CH_2OH$

Sphingosine



$CH_3-(CH_2)_{14}-CHOH-CHNH_2-CH_2OH$

Dehydrosphingosine



$CH_3-(CH_2)_{13}-CHOH-CHOH-CHNH_2-CH_2OH$

Phytosphingosine

مكونات دهن الحليب

يتركب دهن الحليب بصورة رئيسية من الكلسيريدات الثلاثية والذي تحتوي كميات مختلفة من المركبات الأخرى (جدول-21) ويتركب دهن الحليب من الأحماض الدهنية، الكلسيريدات، الفوسفولبيدات ومواد ثانوية، تختلف الأحماض الدهنية مع اختلاف السلالات، الأجناس، الفردية، فصل السنة، مرحلة الحلب، تغذية الحيوان، الظروف الجوية ،الحالة الصحية للحيوان حيث يحتوي دهن الحليب اكثر من 600 حامض دهني إلا إن 20 حامضا دهنيا تكون شائعة ومعروفة في دهن الحليب.

جدول(21) مكونات اللبيدات في حليب الأبقار.

صنف اللبيدات	% للبيدات	صنف اللبيدات	% للبيدات
كلسيريدات ثلاثية	95.0-96.0	فوسفولبيدات	0.8-1.0
كلسيريدات ثنائية	1.26-1.59	سفنجولبيدات	0.06
كلسيريدات أحادية	0.016-0.038	ستيرولات	0.22-0.41
كلسيريدات حامض كيتوني	0.85-1.28	سكوا لين	0.007
كلسيريدات كيتون عضوي	0.03-0.13	كاروتينويدات	0.0007-0.0009
كلسيريدات حامض هيدروكسيلي	0.6-0.78	فيتامين A	0.0006-0.0009
استرات كلسيريد متعادل	0.06	فيتامين D	0.00000085
بلازمالوجينات	0.16-0.2	فيتامين E	0.0024
أحماض دهنية حرة	0.04	فيتامين K	0.0001
	0.1-0.44		

ارتباط الأحماض الدهنية المختلفة مع الكلسيرول تكون كلسيريدات مختلفة تحتوي واحد، اثنين أو ثلاثة أحماض دهنية مختلفة مع كلسيرول وتكون الكلسيريدات المختلفة وقد تكون بسيطة أو مختلطة والمختلطة هي الأكثر شيوعا في دهن الحليب وتتألف من 184 من الكلسيريدات المختلفة بسبب اختلاف الأحماض الدهنية المرتبطة.

الأحماض الدهنية الرئيسية في الكلسيرول ثلاثي الاسيل واللبيدات الكلية

تعتبر الاحماض الدهنية من المكونات الرئيسية لدهن الحليب اكثر من أي مصدر طبيعي أخر فالاحماض الدهنية في الحليب مشتقة من مصدرين هما لبيدات البلازما الذي مصدرها هو الغذاء والاحماض الدهنية المتحررة من انسجة الجسم وخاصة الانسجةى الدهنية بواسطة انحلال الدهن lipolysis والتخليق في الغدة اللبنية ويكون التركيب الكيمياوي لحليب الحيوانات غير المجترة مرتفع اعتمادا على توزيع الاحماض الدهنية في الغذاء فالزيادة في تركيز بعض الاحماض الدهنية في الغذاء ينعكس على الزيادة في تركيز الاحماض الدهنية في دهن الحليب ومن ناحية اخرى التغير في مستوى الاحماض الدهنية غير المشبعة في الغذاء للحيوانات المجترة تحت الظروف الاعتيادية له تأثير على التركيب الكيمياوي للاحماض الدهنية بسبب الهدرجة الحيوية الذي تحدث في الكرش حيث تتم هدرجة حامض اللينوليك الغذائي جزئيا بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش الى حامض الستياريك الا ان حامض vaccenic(11t-C18:1) والاحماض الدهنية الاخرى احادية الاصرة المزدوجةmonoenoic الاحماض الدهنية المرتبطة conjugated(9C,11t-18:2 الذي توجد بكميات قليلة في دهن الحليب والذي تمتص من الامعاء وتنتقل عن طريق اللمف ومن ثم البلازما الى الانسجة يحصل تحوير في استطالة السلسلة واكسدة بيتا والفا وخاصة غير المشبعة وبعض حامض الستياريك يتحول الى غير مشبع هو الاوليك (9C-18:1)، يحصل تخليق الاحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة في الغدة اللبنية والغدد اللبنية هي الانسجة الوحيدة في الحيوان الذي يوجد فيها الاحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة بشكل مؤستر ويكون توزيع الاحماض الدهنية في دهن حليب المجترات ثابت نسبيا بسبب الفعل المنظم لبكتريا الكرش الذي تحور اللبيدات المهضومة ونسبة الاحماض الدهنية المختلفة في لبيدات الحليب تعتمد على التغيرات الفصلية والتغذوية ولافرازية مما ينعكس ذلك على صلابة دهن الحليب ويتأثر توزيع الاحماض الدهنية التغذية لمحمية أي الزيوت عير المشبعة المتعددة حيث تحرر لبيدات عير مشبعة والنسبة المرتفعة من الاحماض الدهنية المضافة الى الحليب ويحتوي دهن الحليب عدد كبير من الأحماض الدهنية الذي تكون اكثر من

600 حامض دهني إلا أن الأحماض الدهنية المميزة منها 184 الذي توجد في دهن حليب الأبقار والإنسان ونسبة لاباس منها توجد بكميات قليلة جدا وتركيز الأحماض الدهنية الأساسية في دهن الحليب من الأجناس المختلفة (الجدول -22)، يلاحظ من الجدول اعلاه ان دهن حليب المجترات يحتوي مستوى مرتفع من حامض البيوتريك، كابرويك، كابريليك وكابريك ونسبة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة تشكل 10% من الاحماض الدهنية الكلية وتصل الى15% بعض الاحيان ويشكل حامض البيوتريك 30% من الكلسيريدات الثلاثية وارتفاع مستوى حامض البيوتريك في دهن حليب المجترات ناتج عن بيتا-هيدروكسي بيوتريت الذي يكون منتج بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش من الكربونات ونقلها عن طريق الدم الى الغدة اللبنية الذي يختزل الى حامض البيوتريك، دهن حليب الحيوانات غير المجترة خالي من حامض البيوتريك والاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الأخرى والخفاض يحتوي حامض البيوتريك في دهن الحليب لبعض القرود والدب الاسمر ويعتبر تركيز حامض البيوتريك في دهن الحليب من الصفات الاساسية للكشف عن غش الزبد بالدهون الاخرى من خلال تقدير قيم ريجارت – ميسيل وبولنسكي الذي تقس الاحماض الدهنية الذائبة بالماء والطيارة بالبخار والاحماض الدهنية غير الذائبة بالماء والطيارة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة.

جدول (22) الأحماض الدهنية الأساسية في الكلسيريدات الثلاثية للحليب أو اللبيدات الكلية في الأجناس المختلفة (%).

	أبقار	جاموس	أغنام	ماعز	فيل	إنسان	قرد	حصان	خنزير	فأر	أرنب
4:0	3.3	3.6	4.0	2.6	7.4	-	0.4	-	-	-	-
6:0	1.6	1.6	2.8	2.9	-	قليل	0.6	قليل	-	-	-
8:0	1.3	1.1	2.7	2.7	0.3	قليل	5.9	1.8	-	1.1	22.4
10:0	3.0	1.9	9.0	8.4	29.4	1.3	11.0	5.1	0.7	7.0	30.1
12:0	3.1	2.0	5.4	3.3	18.3	3.1	4.4	6.2	0.05	7.5	2.9
14:0	9.5	8.7	11.8	10.3	5.4	5.1	2.8	5.7	4.0	8.2	1.7
16:0	26.3	30.4	25.4	24.6	12.6	20.3	21.4	23.8	32.9	22.6	14.2
16:1	2.3	3.4	3.4	2.2	3.0	5.7	6.7	7.8	11.3	1.9	2.0
18:0	14.6	10.1	9.0	12.5	0.5	5.9	4.9	2.3	3.5	6.5	3.8
18:1	29.8	28.7	20.0	28.5	17.3	46.4	26.0	30.9	35.2	26.7	13.6
18:2	2.4	2.5	2.1	2.2	3.0	13.0	14.5	14.9	11.9	16.3	14.0
18:3	5.8	2.5	1.4	-	0.7	1.4	1.5	12.6	0.7	0.8	4.4
>20	Trace	Trace	-	-	Trace	Trace	Trace	-	-	1.1	-

تملك طعوم ونكهات قوية ومميزة عندما يحصل تحريرها بفعل انزيم اللايبيز في الحليب او منتجاته والذي تعطي طعوم قوية الذي قد تكون غير مرغوبة في الحليب او الزبد

مما تسبب تزنخ تحللي او قد تعزى الى الطعوم المرغوبة في بعض الاجبان مثل الازرق والرومانو والبارميزان ويحتوي دهن حليب المجترات مستويات منخفضة من الاحماض الدهنية متعددة عدم التشبع مقارنة مع دهن حليب الحيوانات احادية المعدة بسبب ارتفاع نسبة الاحماض الدهنية في دهن حليب الحيوانات احادية المعدة المشتقة من دهن الغذاء بعد الهضم والامتصاص عن طريق الدم تحصل هدرجة الاحماض الدهنية غير المشبعة في غذاء المجترات (لأن الحشائش تحتوي مستويات معقولة من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع) بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش ما لم تتم حمايتها بواسطة كبسلتها والمستويات المنخفضة من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع في حليب الابقار مرغوب من الناحية الغذائية يحتوي دهن الحليب من اللبائن البحرية مستويات عالية من الاحماض الدهنية طويلة السلسلة (عديدة عدم التشبع) كما ان دهن حليب المجترات غني في الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الذي يتم تخليقها في الغدة اللبنية عن طريق مسلك malonyl-CoA والذي يمكن تحريرها بفعل انزيمات thioacylases وارتفاع مستوى الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة في دهن حليب المجترات مقارنة معغير المجترة يعكس نشاط thioacylases في الانسجة اللبنية وتحصل تغيرات فصلية في محتوى الاحماض الدهنية خلال فصول السنة المختلفة وخاصة عندما تتم التغذية على العلف الاخضر في الصيف وتحصل التغيرات من C4:0 الى C16:0 و C18:1 وهذه التغيرات لها تأثير على قيم ريجارت – ميسل، بولنسكي واليودي وعلى درجة الانصهار والصلابة أي قابلية الانتشار للزبد المصنع من تلك الحليب ويكون زبد الشتاء ذو مستويات منخفضة من C4:0 و C18:1 ومستوى مرتفع من C16:0 مما يكون اكثر صلابة من زبد الصيف وتوجد الاحماض الدهنية غير المشبعة بشكل cis أو trans ويكون trans اكثر درجة انصهار من cis وهي صفة غير مرغوبة غذائيا ويحتوي دهن حليب الابقار مستوى منخفض من trans(5%) مقارنة مع الزيوت والدهون النباتية المهدرجة الذي تكون القيمة فيها هي 50% ودرجة انصهار الكلسيريدات الثلاثية يقدر بواسطة توزيع الاحماض الدهنية وموقعها في الكلسيريدات وتزداد درجة الانصهار مع زيادة طول سلسلة الاسيل وعدد وموقع وتناظر الاواصر المزدوجة وتقل درجة الانصهار مع زيادة عدد الاواصر المزدوجة في الجزيئة والتناظر cis اقل درجة انصهار من trans ودرجة الانصهار لكلاهما تزداد مع تحرك الاصرة المزدوجة من مجموعة الكربوكسيل تجاه ذرة الكربون اوميكا الكلسيريدات الثلاثية المتناظرة تملك درجة انصهار اعلى من الجزيئات غير المتناظرة الحاوية نفس الاحماض الدهنية وتوزيع الاحماض الدهنية في دهن الحليب لا يكون عشوائيا ويمكن تحوير درجة الانصهار بواسطة التوزيع العشوائي للاحماض الدهنية بواسطة الاسترة باستعمال انزيم اللايبيز او العوامل المساعدة الكيمياوية

وهي من المكونـات الرئيسية للدهون والـذي تملـك ارقـام زوجيـة مـن ذرات الكربـون مـن 4 لغاية 30 بشكل سلاسل مستقيمة وهي أما أن تكـون سلاسل هيدروكربونية مشبعة أو أن تكون من واحد الى ستة أواصر مزدوجـة بعضها من نوع متنـاظر cis والآخر من نـوع غـير متنـاظر trans، الأحمـاض الدهنيـة الموجـودة في دهـن الحليـب قـد تكون مشبعة أو غـير مشبعة، متفرعة، هيدروكسيلية، حلقية، كيتونية، فقط 15 حامض دهني تحـدث في الحليـب بنسبة كبيرة اكثر من 1% من دهن الحليب، غالبا ما يحتوي دهن الحليب على أحماض دهنية ذات عدد زوجي من ذرات الكربون لأنها تتركب في الغدة اللبنية من وحدات ذات ذرتيـن من الكربون وتحدث الأحماض الدهنية في أشكال مختلفة مع تباين في درجة ونـوع سلسلة الكربـون والتفرع، عـدد الأواصر المزدوجة، طول وقصر السلسلة ووجود مجاميع وظيفية وهـي توجـد بشـكل حـر وهـي توجـد بنسـبة قليلـة جـدا ومعظمهـا يوجـد بشـكل مؤسـتر مثـل الكلسيريدات، الفوسفولبيـدات، الكلسـيرول، الكاروتينويدات، معظم الأحماض الدهنيـة في دهن الحليب تتكون من سلاسل مسـتقيمة من الهيدروكربونات مع مجموعـة كربوكسيل على الطرف، يمتاز دهن الحليب بارتفاع نسبة الأحماض الدهنية قصيرة السلسـلة، وجـود مجموعـة الكربوكسيل الأحادية وسلسلة الهيدروكربون غير القطبية تعطي الدهن صـفة عـدم الـذوبان في الماء، تختلف الأحماض الدهنية عن بعضها البعض الآخر في طـول السلسـلة، وجـود عـدد، نوع وموقـع الأواصر المزدوجـة، بعضـها يملـك مجموعـة مثيـل متفرعـة أو حلقـة أو مجموعـة هيدروكسيل أو كيتون، يلاحظ من الجدول (22) بأن دهن حليب المجترات يحتـوي مسـتوى عالي من حامض البيوتريك والأحماض الدهنية قصيرة السلسـلة وتشـكل الأحمـاض الدهنيـة قصيرة السلسلة من 10-15% ويشكل حامض البيوتـريك 30% مـن الأحمـاض الدهنيـة في الكلسيريدات الثلاثية، ارتفاع تركيز حامض البيوتريـك في دهـن حليـب المجترات نـاتج عـن الدمج المباشـر للمركب β-hydroxybutyrate الذي ينتج بواسطة الأحياء المجهريـة في الكرش من الكربوهيدرات وينتقل عن طريق الـدم الى الغـدة اللبنيـة الـذي تختـزل الى حـامض البيوتريك بينما لا يحتوي دهن حليب الحيوانات غير المجتـرة حـامض البيوتريـك والأحمـاض الدهنيـــة قصيرة السلسلة الأخرى، انخفاض تراكيز حامض البيوتريك في دهن الحليب لبعض أنواع القرود ويعتبـر تركيـز حـامض البيوتريـك في دهـن الحليـب كصـفة للكشـف عـن غـش الزبد مع الدهون الأخرى حيث يمكن قياس رقم ريجـارت – ميسـيل وبولنسـكي الـذي تعطـي الأحماض الدهنية الطيارة الذائبة في لماء والأحماض الدهنية الطيارة وغير الذائبة في المـاء علـى التوالي.

الاحماض الدهنية الثانوية في لبيدات الحليب

هناك عدد كبير من الاحماض الدهنية الثانوية الموجودة في دهن الحليب فأن التركيب البنائي وطبيعة العديد منها مهم اكاديميا وبعضها مهما في التخليق الحيوي للاحماض الدهنية أو مهما من الناحية التغذوية مثل C18:2 (linoleic acid) المكون من اكثر من مناظر هما cis-12, cis-9 الذي تنتقد فعاليتها الحيوية كاحماض دهنية اساسية ففي دهن حليب الابقار اقل من نصف octadecadienoic acid هو مناظر اساسي ونسبة من الاحماض الدهنية من نوع monoenoic acid مكونة من مناظر trans الذي يملك تأثيرات غير مرغوبة وهي توجد في حليب الابقار وهي تتضمن كل الاحماض الدهنية الزوجية والفردية المشبعة الاعتيادية من كربون 2 – 28 والمتفرعة احادية المثيل من11 – 28 ومتعددة المثيل المتفرعة من كربون 16– 26 وعدد من الاحماض الدهنية ثنائية ومتعددة الاواصر المزدوجة والكيتونية والهيدروكسيلية ذات المناظرات الموقعية والمشبعة وغير المشبعة وكذلك الاحماض الدهنية ذات الحلقة السداسية، فان 8–20% من الاحماض الدهنية الحاوية 18 ذرة كربون احادية الاصرة المزدوجة تملك اواصر مزدوجة من نوع trans والعديد من المناظرات الموقعية من نوع cis,trans الموجود في دهن الحليب (جدول –23)، جدول (23) المناظرات الموقعية والهندسية في الحامض الدهني octadecenoic دهن حليب الابقار

موقع الاصرة المزدوجة	المناظر CIS	المناظر TRANS
6		1
7		0,8
8	1,7	3,2
9	95,8	10,2
10	قليل جدا	10,5
11	2,5	35,7
12		4,1
13		10;5
14		9
15		6,8
16		7,5

معظم المناظرات CIS هي مناظرات شائعة مع اصرة مزدوجة في الموقع 9 والذي تتكون بواسطة عدم تشبع حامض الستياريك في الانسجة الا ان الاكثر شيوعا من المناظر TRANS هو الذي يملك اصرة مزدوجة في الموقع 11 وهي منتجات عرضية أو نواتج وسطية في المدرجة الحيوية لحامض اللينوليك في الكرش واصل تلك الاحماض الدهنية هو المدرجة الحيوية في الكرش وقد حصل على احماض دهنية متفرعة في دهن حليب الماعز والابقار, و9-cis ,11-trans- octadecadienoic acid وهي من الداينات المقترنة الرئيسية في دهن الحليب كما يحتوي دهن حليب الابقار احماض دهنية هيدروكسيلية في الموقع الثالث غير مؤستر ذو ذرات كربون من 8 –16 وهناك 17 حامض دهني مشبع من كربون 4 – 23و 54 مركب ذو سلسلة متفرعة و62 مركب غير مشبع احادي الاصرة المزدوجة و 33 حامض دهني غير مشبع متعدد الاواصر المزدوجة الذي تختلف مع نوع العلف والذي تتراوح من صفر الى 10% بينما دهون حليب اخرى تحتوي مدى مشابة من المركبات ويحتوي دهن الحليب 37 حامض دهني مميز.

الاحماض الدهنية في استرات الكولستيرول والكلسيرونوسفاتيدا

توجد استرات الكولستيرول بكميات قليلة جدا في دهن الحليب الا انها مهمة في الكيمياء الحيوية للغدة اللبنية (جدول-24) وهي لا تحتوي كميات معنوية من احماض دهنية قصيرة السلسلة الا انها غنية نسبيا في الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وهي تتولد في المواد الغشائية والذي تختلف في السايتوبلازم وتحتوي اكثر من 70% حامض اللينوليك ويعتبر فوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول امين من الكلسيروفوسفوتيدات الرئيسية في دهن الحليب والذي تقع في الاغشية ويحتوي الفوسفاتيديل ايثانول امين تركيز مرتفع من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع ففي حليب المجترات، فأن تركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع منخفض جدا وهو اقل من نفس اللبيدات من الانسجة الحيوانية الاخرى لا توجد احماض دهنية قصيرة او متوسطة السلسلة اقل من 14 ذرة كربون موجودة في فوسفولبيدات الحليب.

جدول (24) تركيب الاحماض الدهنية لاسترات الكولستيرول وفوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول امين.

Fatty acid	Cow			Human		
	CE	PC	PE	CE	PC	PE
C12:0	3.4	-	-	3.2	-	-
C14:0	11.5	8.4	1.5	4.8	4.5	1.1
C16:0	27.6	36.4	11.7	23.8	33.7	8.5
C16:1	6.0	0.6	2.1	1.5	1.7	2.4
C18:0	13.6	11.1	10.5	8.0	23.1	29.1
C18:1	28.0	25.7	46.7	45.7	14.0	15.8
C18:2	0.6	5.3	12.4	12.4	15.6	17.7
C18:3	-	1.1	3.4	Trace	1.3	4.1
C20:3	-	1.0	1.4	-	2.1	3.4
C20:4	-	0.7	0.9	Trace	3.5	12.5
C22:6	-	-	-	-	0.4	2.6

CE= cholesterol ester PC =phosphatidyl choline

PE =phosphatidyl ethanolamine

الاحماض الدهنية لسفنجولبيدات الحليب

تتضمن السفنجولبيدات السكرية بصورة رئيسية السفنجوميلين وكلايكوسفنجولبيدات وهي مكونات ثانوية في الحليب وهي تملك دور كيموحيوي مهم في اغشية الغدة اللبنية وفي غلاف حبيبة دهن الحليب وهي تحتوي احماض دهنية طويلة وقصيرة السلسلة جدا (جدول- 25)، مكونات السفنجولبيدات الطبيعية البسيطة هي سيرمايدات الذي تحتوي في دهن حليب الابقار احماض دهنية مشبعة من كربون 22 و 23 و 24 بكميات متساوية للسفنجوميلينات والسيرمايدات ثنائية الهكسوساسيد وتحتوي السيرمايدات احادية الهكسوسايد والكانكليوسيدات مديات متشابه من الاحماض الدهنية مقارنة الى الدهون الأخرى والذي لا تختلف جدا في التركيب الكيمياوي وتحتوي السفنجوميلينات والسيرمايد احادي الهكسوسايد والسيرمايد ثنائي هيكسوسايد كميات قليلة من الاحماض الهيدروكسيلية في الموقع الثاني، الكلوكوسيل واللاكتوسيل سيرمايدات لغلاف حبيبة الدهن والحليب الفرز في حليب الابقار تحتوي نسب مختلفة نسبيا من ذرات الكربون 18 والاحماض الدهنية طويلة السلسلة وتحتوي سفنجولبيدات حليب الابقار احماض هنية طويلة السلسلة

تتضمن المركبات ثلاثية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل المشبعة من نوع ايزو وانتي ايزو الا ان هناك بعض الفروقات بين اصناف اللبيدات وتحتوي سفنجولبيدات وسيرمايدات احادية الكلسيرول حليب الام تركيب قاعدي طويل السلسلة الذي فيها اكثر من 60% هي سفنجوسين ذو 18 ذرة كربون.

تسمية الأحماض الدهنية: القاعدة الأساسية في تسمية الأحماض الدهنية هي كتابة عدد ذرات الكربون ثم عدد الأواصر المزدوجة ثم يشار إلى موقع الاصرة المزدوجة محسوبة من مجموعة الكربوكسيل والتسمية النظامية مبنية على أساس طول سلسلة الكربون مع نفس العدد من ذرات الكربون ويستعمل المقطع oic acid بدلا من الحرف e في نهاية الهيدروكربون (الالكان)، فالأحماض الدهنية المشبعة تنتهي بالمقطع anoic acid مثل butanoic acid hexanoic acid بينما الأحماض الدهنية غير المشبعة مع اصرة مزدوجة أحادية تنتهي بالمقطع enoic acid مثل butenoic acid ,hexènoic acid حيث ترقم ذرات الكربون من ذرة الكربون الكربوكسيلية وتحمل الرقم 1 بينما ذرة الكربون الذي تلي ذرة الكربون الكربوكسيلية تحمل الرقم 2 وفي التسمية التجارية تعرف ذرة الكربون الثانية ألفا كربون والثالثة بيتا

جدول (26) التركيب الكيمياوي للاحماض الدهنية غير الهيدروكسيلية الطويلة السلسلة في السفنجولبيدات لدهن حليب الابقار والانسان.

	ابقار					انسان		
FA	Cer	Sm	Cmh	Cdh	Gan	Sm	Cmh	Cdh
C14:0	0.6	0.4	1.0	0.3	5.7	2.5	-	-
C16:0	7.2	7.8	9.3	7.7	25.6	22.5	13.6	16.2
C16:1	0.3	-	1.4	-	-	1.0	1.3	0.9
C18:0	1:1	1.6	13.6	3.3	10.9	8.1	6.9	8.7
C18:1	0.3	0.2	12.2	1.3	10.3	6.2	5.2	7.8
C18:2	0.2	0.02	2.0	0.2	-	0.5	-	-
C20.0	0.3	0.6	0.9	1.1	0.9	0.5	3.8	2.8
C22:0	17.9	20.7	17.0	24.9	16.7	7.5	13.3	12.5
C23:0	38.1	30.4	22.0	29.5	16.0	27.2	3.9	3.4
C23:1	-	5.0	3.4	6.6	-	1.2	0.4	1.1
C24:0	29.5	22.8	9.9	16.5	12.2	17.0	31.9	20.1
C24:1	0.2	4.0	2.1	3.7	1.6	2.0	16.8	20.1
C25:0	1.8	1.6	-	0.7	-	-	0.3	1.7
C25:1	-	1.6	-	1.4	-	-	0.8	2.6

Cer=ceramide Cmh = ceramide monohexoside

Sm-sphingomyelin Cdh =ceramide dihexoside

كربون حيث أن ذرة الكربون الطرفية تعرف ω حيث يرمز لها Δ للإشارة إلى عدد وموقع الاصرة المزدوجة أي أن الاصرة المزدوجة تقع بين ذرة الكربون رقم (9) و(10) من الحامض الدهني حيث تشير إلى عدد ذرات الكربون وعدد الأواصر المزدوجة موقع الاصرة المزدوجة، الأواصر المزدوجة لها علاقة مع مجموعة المثيلين من الحامض الدهني بدلا من مجموعة الكربوكسيل، توجد الأحماض الدهنية إما على صورة مشبعة أو غير مشبعة وعدم التشبع يكون على هيئة روابط مزدوجة والروابط المزدوجة مهمة للاستدلال على نوع الحامض الدهني ولتحديد موضع الرابطة المزدوجة ترقم ذرات الكربون للسلسله المستقيمة ابتداءا من ذرة الكربون الكربوكسيلية، بصورة عامة فان الأحماض الدهنية غير المشبعة تملك أواصر مزدوجة برمز لها Δ^9 عندما الاصرة المزدوجة بين ذرات الكربون (9) و(10) أو يشير إلى موقع الاصرة المزدوجة كالآتي C18:2 أي $\Delta^{9,12}$ أي أن الأحماض الدهنية تملك سلسلة هيدروكربون ذو 18 ذرة وتحمل اصرتين مزدوجتين أحدهما في الموقع (9و10) والآخر في الموقع (12و13).

تصنيف الأحماض الدهنية

1. التصنيف حسب التشبع وتتضمن الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة.
2. حسب قابلية الذوبان وتتضمن الأحماض الدهنية الذي تذوب بالبخار وغير الذائبة
3. حسب قابلية التطاير وتشمل الأحماض الدهنية الطيارة وغير الطيارة.
4. حسب طول السلسلة وتتضمن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة ومتوسطة السلسلة وطويلة السلسلة.
5. حسب المجموعة الوظيفية وتشمل الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة والمتفرعة والحلقية والهيدروكسيلية والكيتونية.

الأحماض الدهنية المشبعة Saturated fatty acids: هي سلاسل هيدروكربون مستقيمة السلسلة غير متفرعة تنتهي في مجموعة كربوكسيل الذي يمكن تأينها تحت ظروف فسيولوجية ويمكن تقسيم الأحماض الدهنية المشبعة حسب طول السلسلة إلى:

1. الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة.
2. الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة.
3. الأحماض الدهنية طويلة السلسلة.

تملك الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة طعم مميز وقوي وعندما تتحرر بفعل نشاط إنزيم اللايبيز في الحليب أو منتجات الألبان فإنها تعطي طعوم قوية غير مرغوبة في الحليب أو الزبد لأن الإنزيمات تسبب تزنخ تحليلي إلا إنها تعطي طعم مرغوب في بعض الاجبان مثل الجبن الأزرق والرومانو والبارميزان ويحتوي دهن الحليب من اللبائن البحرية مستويات مرتفعة من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة كما يكون دهن الحليب غني بالأحماض الدهنية متوسطة السلسلة والذي تخلق في الغدد اللبنية عن طريق مسلك المالونيل النشط malonyl-CoA الذي تتحرر من معقد الإنزيمات بواسطة thiocylases. ارتفاع مستويات الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في دهن حليب المجترات مقارنة مع الحيوانات غير المجترة الذي ينعكس على ارتفاع نشاط إنزيم thiocylase في أنسجة الغدة اللبنية وتحتوى الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في دهن الحليب مرتفعة نسبيا هي صفة مميزة لدهن الحليب بينما الدهن والزيوت النباتية تحتوي كميات قليلة جدا وهي تشمل الأحماض الدهنية الزوجية والفردية ذرات الكربون الذي يمكن وجودها في دهن الحليب مثل حامض الخليك الذي لا يوجد في دهن الحليب فحسب، بل يوجد في الزبد وهذه المجموعة من الأحماض الدهنية تكون سائله بدرجة حرارة الغرفة ومن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة هي حامض البيوتريك من 7-13% مول وحامض كابرويك من 4-5% مول، الصيغة التركيبية للأحماض الدهنية المشبعة هي $CH_3(CH_2)nCOOH$ حيث أن n من 4 إلى 30 ذرة كربون (جدول -26).

الأحماض الدهنية غير المشبعة Unsaturated fatty acids: يمكن تقسيم الأحماض الدهنية الغير مشبعة حسب درجة عدم التشبع إلى الأحماض الدهنية غير

جدول (26) الأحماض الدهنية المشبعة الفردية والزوجية في دهن الحليب (%).

FA	TRIVIAL NAME	BUTANOIC ACID	CONTENT
C4:0	Butyric acid	Pentanoic acid	3.6
C5:0	Valeric acid	Hexanoic acid	9.1
C6:0	Caproic acid	Heptanoic acid	2.3

FA	TRIVIAL NAME	BUTANOIC ACID	CONTENT
C7:0	Enanthic acid	Octanoic acid	0.6
C8:0	Caprylic acid	Nonoic acid	1.1
C9:0	Pelargonic acid	Decanoic acid	0.07
C10:0	Capric acid	Hendecanoic acid	3.1
C11:0		Dodecanoic acid	0.03
C12:0	Leuric acid	Tridecanoic acid	2.9
C13:0		Tetradecanoic acid	0.06
C14:0	Myristic acid	Pentadecanoic acid	8.9
C15:0		Hexadecanoic acid	0.8
C16:0	Palmitic acid	Heptdecanoic acid	23.8
C17:0	Marganic acid	Octadecanoic acid	0.7
C18:0	Stearic acid	Nonadecanoic acid	13.2
C19:0		Eicosanoic acid	0.27
C20:0	Archidic acid	Heneicosanoic acid	0.28
C21:0		Docosanoic acid	0.04
C22:0	Behenic acid	Tricosanoic acid	0.11
C23:0		Tetracosanoic acid	0.03
C24:0	Lignoceric acid	Pentacosanoic acid	0.07
C25:0		Hexacosanoic acid	0.01
C26:0	Cerotic acid	Heptacosanoic acid	0.7
C27:0		Octacosanoic acid	0.01
C28:0	Montanic acid	Nonacosanoic acid	0.01
C29:0		Triacontanoic acid	-
C30:0	Melissic acid		-

المشبعة الأحادية ويطلق عليها monoenoic acids والأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وتشمل ثنائية وثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية الاصرة المزدوجة ويطلق عليها polyenoic acids وجود واحد او اكثر من الأواصر المزدوجة له تأثير على الصفات الفيزياوية للأحماض الدهنية مثل درجة الانصهار وقابلية الذوبان في المذيبات العضوية، الأحماض الدهنية غير المشبعة الشائعة تكون سائلة بدرجة حرارة الغرفة (جدول- 27)، الاصرة الأحادية غالبا ما تكون بين الموقع التاسع والعاشر وهي توجد بشكل متناظر cis وغير متناظر trans إلا إنها تحدث طبيعيا بشكل cis وتكون بشكل مرتبط -CH=CHCH=CH- أو بشكل غير مرتبط -CH=CH-CH_2- CH=CH- إلا أن الأكثر شيوعا في دهن الحليب عي غير المرتبطة، الأحماض الدهنية غير

المشبعة الأكثر شيوعا في دهن الحليب هي الأحماض الدهنية الأساسية الذي لا يمكن تخليقها في الجسم، بل يجب تجهيزها من مصادر خارجية وخاصة النباتات وهي تكون مولدة للبروستاكلاندينات، أن فقد ذرتي هيدروجين من كل ذرة كربون مرتبطة مع بعضها البعض الآخر يؤدي إلى تكوين اصرة مزدوجة بين ذرات الكربون، الصيغة التركيبية لها هي $CnH_2n\text{-}1\text{-}COOH$ أو $CH_3(CH_2)xCH{=}CH(CH_2)nCOOH$، وجود الاصرة المزدوجة يزيد من نشاط الجريئة الاليفاتية وتصبح اكثر فعالية ونشاط مع زيادة عدد الأواصر المزدوجة كما تلعب دوراً مهماً في الصفات الكيمياوية والفيزياوية لدهن الحليب، حيث تكون اكثر عرضة للأكسدة كما أن لها القابلية العالية لتكوين عدد من المتناظرات وانتقالها من صورة لأخرى وتختلف نواتج التحليل باختلاف المتناظرات ذاتها كما تختلف درجة

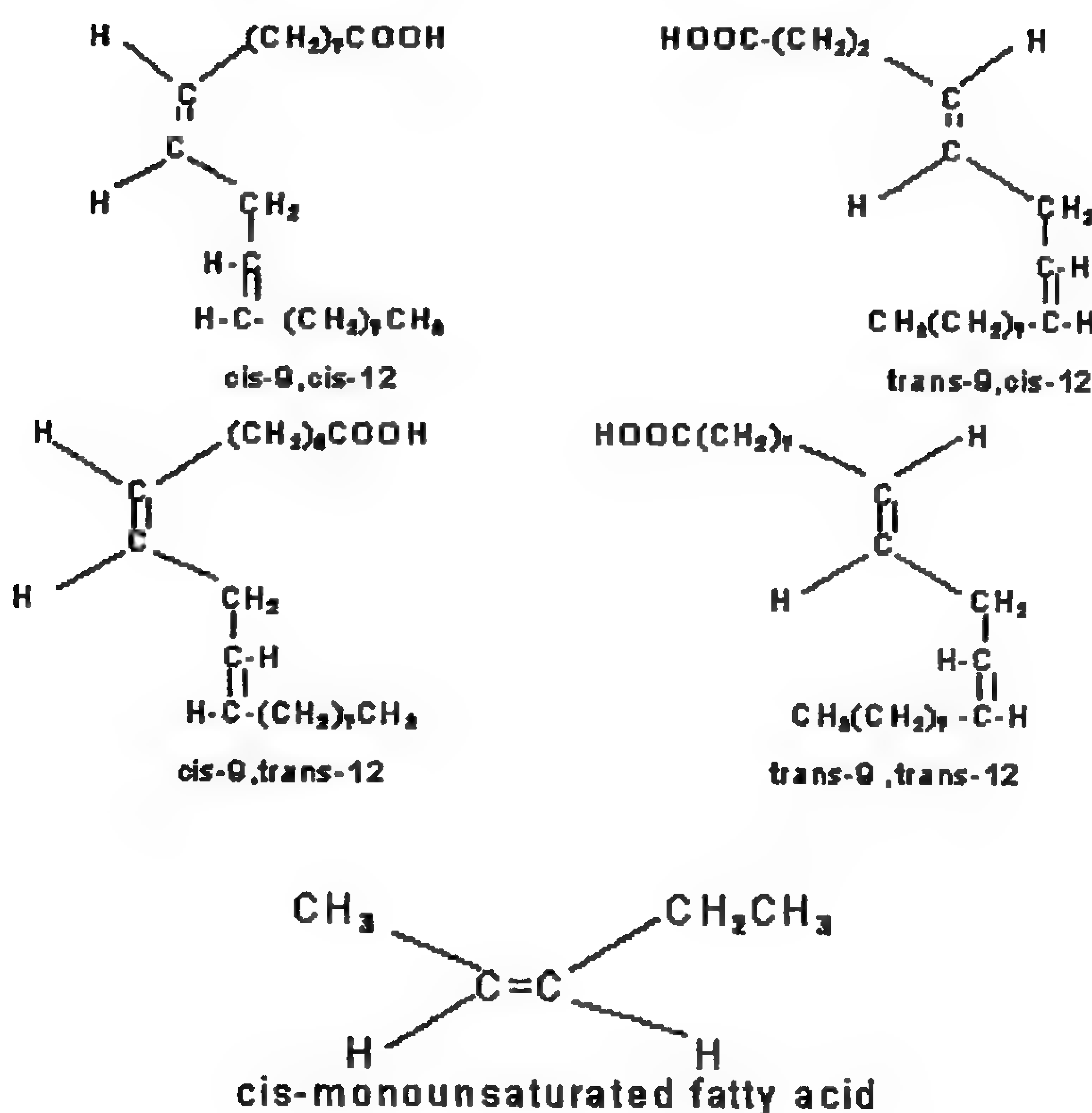
جدول(27) الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية الاصرة المزدوجة.

FATTY ACIDS	CARBON NO.	% OF MILK FAT
9-decaaenoic acid	C10:1	0.08-0.5
9-cis-dodecenoic acid	C12:1	0.01-0.28
9-trans-dodecenoic acid	C12:1	0.01-0.28
11-dodecenoic acid	C12:1	0.01-0.28
Tridecenoic acid	C13:1	0.01-0.20
5-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.0075
6-cis tetra decenoic acid	C14:1	0.0050
7-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.0068
8-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.0045
9-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.72
Trans-tetra decenoic acid	C14:1	0.0076
13-trans-tetra decenoic acid	C14:1	-
Penta decenoic acid	C15:1	0.07-0.23
5-cis-hexa decenoic acid	C16:1	Trace
6- cis-hexa = =	C16:1	0.021
7 –cis = = =	=	0.092
8-cis = = =	=	Trace
9-cis = = =	=	1.46
10-cis = = =	=	Trace
11-cis = = =	=	0.042
12-cis = = =	=	Trace
13-cis = = =	=	0.0099
5-trans = = =	=	0.0038
6-trans = = =	=	0.0140
7-trans = = =	=	0.012

FATTY ACIDS	CARBON NO.	% OF MILK FAT
8-trans = = =	=	0.0087
9-trans = = =	=	0.057
10-trans = = =	=	0.0013
11-trans = = =	=	0.0068
12-trans = = =	=	0.022
13-trans = = =	=	0.017
14-trans = = =	=	0.0078
6-cis hepta decenoic acid	C17:1	0.0092
7-cis hepta = =	=	0.0057
8-cis hepta = =	=	0.054
9-cis hepta = =	=	0.19
10-cis hepta = =	=	Trace
11-cis hepta = =	=	0.0078
12-cis hepta = = trans hepta = =	=	Trace
7-cis octa decenoic acid	C18:1	Trace
8-cis octa = =	=	0.42
9-cis octa = =	=	25.5
10-cis oct = =	=	Trace
11-cis octa = =	=	067
6-trans octa = =	=	0.03
7-trans = = =	=	0.024
8-trans = = =	=	0.097
9-trans = = =	=	0.31
10-trans = = =	=	0.32
11-trans = = =	=	1.08
12 trans = = =	=	0.12
13-trans = = =	=	0.32
14-trans = = =	=	0.27
15-trans = = =	=	0.21
16-trans = = =	=	0.23
Nona decenoic acid	C19:1	0.06
Gadoleic acid	C20:1	0.22
Heneicosenoic acid	C21:1	0.02
Erucicacid	C22:1	0.03
Tricosenoic acid	C23:1	0.03
Selacholeic acid	C24:1	0.1
Pentacosenoic acid	C25:1	0.0008
Hexacosenoic acid	C26:1	0.0008

انصهار الأشكال غير المتناظرة، فأن درجة انصهار حامض الاوليك هي 14م بينما حامض الايلايديك هي 15,5م، فأن الحامض الدهني غير المشبع ثنائي الاصرة المزدوجة يكون موقع الاصرة المزدوجة بين ذرات الكربون التاسعة والعاشرة وبين الثانية عشر

والثالثة عشر الذي له أربعة احتمالات مختلفة من المتناظرات المختلفة ومن تلك الاحتمالات cis-9, cis-12 أو trans-9, cis-12 أو 9-trans-9, trans-12 أو cis-9, trans-12، من تلك الأحماض الدهنية غير المشبعة الذي توجد في دهن الحليب هي من C10:1 لغاية C26:1 (جدول-27) ومن C14:2 لغاية C26:2 (جدول-28) ومن C18:3 لغاية C22:3 ومن C18:4 لغاية C22:4 ومن C20:5 لغاية C22:5 (جدول- 29) تخلق الأحماض الدهنية غير المشبعة في الأنسجة الحية بواسطة إزالة أجزاء من ذرات الهيدروجين من مجموعتين مثيلية متجاورة حيث تعطي الاصرة المزدوجة cis هي هيئة تركيبية هندسية والذي فيها ذرتي هيدروجين تبقى في جانب واحد من الذرتين.



تحدث الاصرة المزدوجة في الحيوانات الراقية بين ذرات الكربون التاسعة والعاشرة من ذرة الكربون الكربوكسيلية وهناك العديد من الأواصر من نوع cis الذي تحدث في نفس جزيئة الحامض الدهني وفي الحيوانات الراقية، فأن المسالك الايضية تشير إلى أن كل اصرة مزدوجة تنفصل عن الذي بعدها بواسطة مجموعة مثيلين وهذه الأحماض الدهنية مختصرها هو PUFA، بعض الأحماض الدهنية غير المشبعة مع اصرة مزدوجة واحدة في مواقع معينة

في سلسلة الهيدروكربونات أساسية لإدامة صحة الحيوان وتطور الوظائف الفسيولوجية المعينة لأنها لا تخلق بواسطة الأنسجة

جدول(28) الأحماض الدهنية غير المشبعة ثنائية الاصرة المزدوجة (% من الدهن الكلي).

FATTY ACIDS	CARBON NO.	%
Tetra decadienoic acid	C14:2	0.04
Hexa deca dienoic acid	C16:2	0.02
Cis,cis-9,12 octa decatrienoic acid	C18:2	2.11
Cis,cis-9,15 = = =	C18:2	-
= = 10,15 = = =	C18:2	-
= = 11,15 = = =	C18:2	0.02
= = 8,15\8,12 = = =	C18:2	-
= = 7,15/6,12 = = =	C18:2	-
= = 6,15 / 6,12 = = =	C18:2	-
Cis,trans or trans,cis-11,16/11,15 = = =	C18:2	-
= = = =10,15/10,15 = = =	C18:2	-
= = = = 9,15/9,16 = = =	C18:2	-
= = = = 8,16/8,15/8,12 = = =	C18:2	0.44
Trans trans 12,16 = = =	C18:2	-
= = 11,16/11,15 = = =	C18:2	-
= = 10,16/10,15 = = =	C18:2	-
= = 9,16/9,15/9,13 = = =	C18:2	-
Eicosadienoic acid	C20:2	0.05-0.123
Docosadienoic acid	C22:2	0.01
Tetra cosa dienoic acid	C24:2	0.02-0.12
Hexa cosadienoicacid	C26:2	0.02

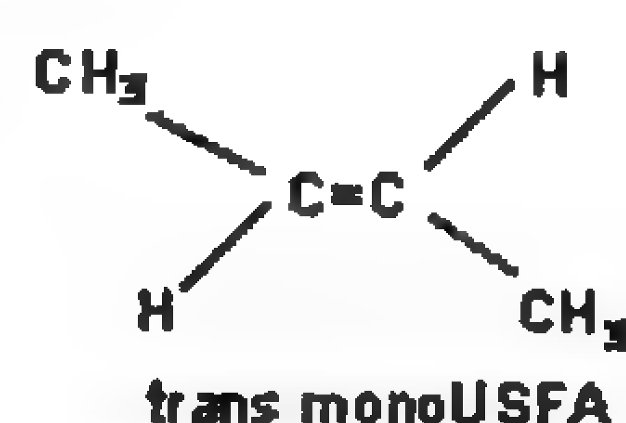
جدول(30) الأحماض الدهنية غير المشبعة ثلاثية ورباعية وخماسية الاصرة (% من دهن الحليب الكلي).

FATTY ACIDS	CARBON NO.	%
Linolenic acid (all cis-9,12,15)	C18:3	0.38
Eicosatrienoic acid	C20:3	0.03-0.17
Docosatrienoic acid	C22:3	0.02-0.03
Octadecatetraenoic acid	C18:4	0.1
Arachidonic acid	C20:4	0.14
Docosatetraenoic acid	C22:4	0.05
Eicosapentaenoic acid	C20:5	0.4
Docosapentaenoic acid	C22:5	0.006

الحيوانية والذي يجب أن تجهز من المصادر النباتية وهي تعرف بالأحماض الدهنية الأساسية essential fatty acids(EFA) لذلك فأن كل EFA هي PUFA إلا انه ليست كل PUFA تكون أساسية لأنها لا تملك اصرة مزدوجة في مواقع معينة من نوع cis أو trans، الأحماض الدهنية مع الأواصر المزدوجة المعاكسة هي trans حيث يكون تركيب الهيئة الهندسية موجود في الطبيعة وهي اقل شيوعا وهي أحماض دهنية أحادية عدم التشبع أو متعددة عدم التشبع والذي يمكن أن تملك أواصر مزدوجة مقترنة، يملك PUFA أواصر مزدوجة من نوع cis و trans في



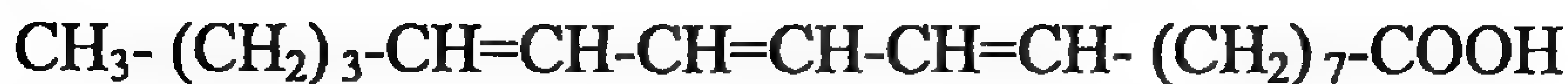




نفس الجريئة، فأن trans-USFA تملك صفات فيزياوية بين المشبعة و cis-USFA، الاصرة المزدوجة من نوع trans تخلق سلسله كربون مستقيمة مقارنة مع سلسلة كربون من نوع cis,trans، درجة انصهاره أعلى من cis وهناك عدة مصادر للأحماض الدهنية من نوع trans وهي:

1. المصادر الطبيعية: موجودة طبيعيا أما بشكل مركبات وسطية قصيرة السلسلة في المسالك الكيموحيوي خلال تخليق الأحماض الدهنية المشبعة أو منتجات نهائية ثابتة، فأن المركب trans-3-hexa decanoic acid وهي توجد بكميات قليلة

في بعض الزيـــوت Tung oil الذي تحتوي لغاية 80% من الأحماض الدهنية من نـوع trans مثل trans-13-octadecatrienoic acid أو α-eleostearic acid.



CH_3- $(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH- $(CH_2)_7$-COOH

Cis-9, trans-11, trans-13-octadecatrienoic acid

2. الهدرجة: يمكن إنتاج الأحماض الدهنية من نوع trans بواسطة هدرجة حيوية للأحماض الدهنيـة متعـددة عـدم التشـبع الغذائيـة في الكـرش لحيوانـات المجـترة حيـث تحتـوي الأنسجة الحيوانيـة علـى اكثـر مـن الأحمـاض الدهنيـة مـن trans حيـث تحصـل خـلال الهدرجـة الحيويـة مـن نـــوع cis حيـث يحصـل تحويـل في الموقـع علـى طـول سلسـلة الكربون أو تغير في الهيئـة التركيبية الهندسية cis حيـث يحصـل تحويـل في الموقـع علـى طول سلسلة الكربون أو تغير في الهيئـــة التركيبيـــة الهندسـية مـن نـوع cis,trans ويكون محتوى trans منخفض في دهن الحليب في فصل الربيع مقارنه مع دهن الحليب في الصـيف والـذي يـتراوح محتـواها مـن1-5,2% مـن C14:1 ومـن6,4-21% مـن C16:1 ومــن 1,5-5,5% من C17:1 ومن8,4-20,7% من C18:1، الأواصر المزدوجة في المتناظرات من نوع cis في الموقع التاسع وفي المواقع من 6-16 في C18:1 من نوع trans إلا أن أكثرها شيوعا هو trans-11.

الأحمـاض الدهنيـة المتفرعـة: تحـدث في الحليـب بكميـات قليلـة جـدا وتقـدر كميـة الأحماض الدهنيـــة المتعددة التفرع من0,1-0,7% من الأحماض الدهنيـة طويلـة السلسـلة الكليـة الذي تمثل 2-4% من دهن الحليب الكلي الـذي تحـدث إمـا بشـكل iso أو anteiso وهي تحدث بأشكال مختلفة مع تباين في درجة ونوع التفـرع، عـدد الأواصـر المزدوجـة، وجـود مجاميع وظيفية أخرى، طول السلسلة وهي توجد بشكل مؤستر وتقسم إلى:

أ. الأحماض الدهنية مشبعة أحاديـة التفـرع والـذي تحـدث إمـا بشـكل iso أو anteiso، الصيغة التركيبية لها هي CH_3-CH-(CH_2)n-COOH حيث أن n من 5 لغايـة 15 ذرة كربون.

ب. الأحماض الدهنية المشبعة عديدة التفرع وهي تشمل:

1. **Farnesanoic acid**: وهـي ذات صيغة جزيئيـة $C_{15}H_{30}O_2$ أو مـا يطلـق عليها 3,7,11-trimethyl Dodecanoic acid .



$$H\text{-}[CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2CH_2]_2\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

2. **Pristanoic acid**: ذات صيغة جزيئية $C_{19}H_{39}O_2$ أو ما يطلق عليها 2,6,10,14-tetra methyl penta decanoic acid.



$$H\text{-}\{CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\}_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$$

3. **Phytanic acid**: ذات صيغة جزيئية $C_{20}H_{40}O_2$ أو ما يطلق عليها 3,7,11,15-tetra methyl –2-hexa decanoic acid.



$$H\text{-}[CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3COOH$$

توجد الأحماض الدهنية المتفرعة لذرات الكربون من 10 لغاية 20 ذرة كربون مع تفرعات احادية، ثنائية، ثلاثية ورباعية (جدول –30).

الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية: يحتوي دهن حليب الابقار تراكيز منخفضة من الاحماض الدهنية الهيدروكسيلية 0,3% من الاحماض الدهنية الكلية موقع مجموعة الهيدروكسيل ويختلف موقع مجموعة الهيدروكسيل وبعضها تكون لاكتونات ويحصل تكوين احماض هيدروكسيلية في الموقع الرابع والخامس الذي يمكن تكوينها من كاما وسكما لاكتونات على التوالي، توجد بشكل متشابهات موقعية مختلفة وبأشكال مشبعة وغير مشبعة وهي توجد بشكل ألفا هيدروكسي، ذات عدد زوجي من ذرات الكربون وهي ذات صيغة جزيئية $CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CHOH\text{-}COOH$ وتشمل 2-hydroxy lauric acid , 2-hydroxy myristic acid, 2-hydroxy stearic acid ,

2-hydroxy palmitic acid,2-hydroxy stearic acid, 2-hydroxy behenic acid 2-hydroxy lignoceric acid, 2-hydroxy arachidonic acid أما الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية الطرفية الهيدروكسيل من جهة المثيل ذات صيغة جزيئية $HO\text{-}CH_2(CH_2)n\text{-}COOH$ ومنها 14-hydroxy myristic acid12-hydroxylauricacid, 16-hydroxy palmitic acid, 18-hydroxy stearic acid وهناك أحماض دهنية متعددة مجاميع الهيدروكسيل هي:

15,16-dihydroxy hexa decanoic acid , 9,10-dihydroxy octa decanoic acid 9,10-dihydroxy stearic acid , 12,15,16-

وبعض الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية trihydroxy hexa decanoic acid تمتلك مجموعة هيدروكسيل في الموقع الرابع والخامس الذي تكون مولدات للاكتونات من نوع ألفا .

جدول(30) الأحماض الدهنية المتفرعة (% من دهن الحليب الكلي)

FATTY ACIDS	CARBON NO.	%
Methyl nonanoic acid	C10br	قليل جدا
Methyl decanoic acid	C11br	قليل جدا
Methyl undecanoic acid	C12br	0.1
Methyl dodecanoic acid	C13br	0.3-0.31
Methyl tridenoic acid	C14br	0.05-0.35
Methyl tetra decanoic acid	C15br	0.2-1.88
Methyl penta decanoic acid	C16br	0.12-0.75
Methyl hexa decanoic acid	C17br	0.3-1.91
Methyl hepta decanoic acid	C18br	0.02-0.20
Methyl octa decanoic acid	C19br	0.10
Methyl nona decanoic acid	C20br	0.01
4,8,12-trimethyl tridecanoic acid	C16br3	0.01
2,6,10,14-tetra methyl penta decanoic acid	C19br4	0.03
3,7,11,15-tetra methyl hexa decanoic acid	C20br4	0.10

وسكما وهي توجد بكميات قليلة جدا في دهن الحليب ويحتوي دهن حليب الأبقار تركيز منخفض من الأحماض الهيدروكسيلية والذي تقدر 0,3% من الأحماض الدهنية الكلية وتخلق الاحماض الدهنية الهيدروكسيلاية بواسطة اكسدة سكما للاحماض الدهنية.


$CH_3CHOHCOOH$


$CH_3CHOHCH_2COOH$

Lactic acid

β-hydroxybutyric acid


$CH_3C(OH)_2CH_2COOH$

β-dihydroxybutyric acid


$CH_3(CH_2)_{21}CHOHCOOH$

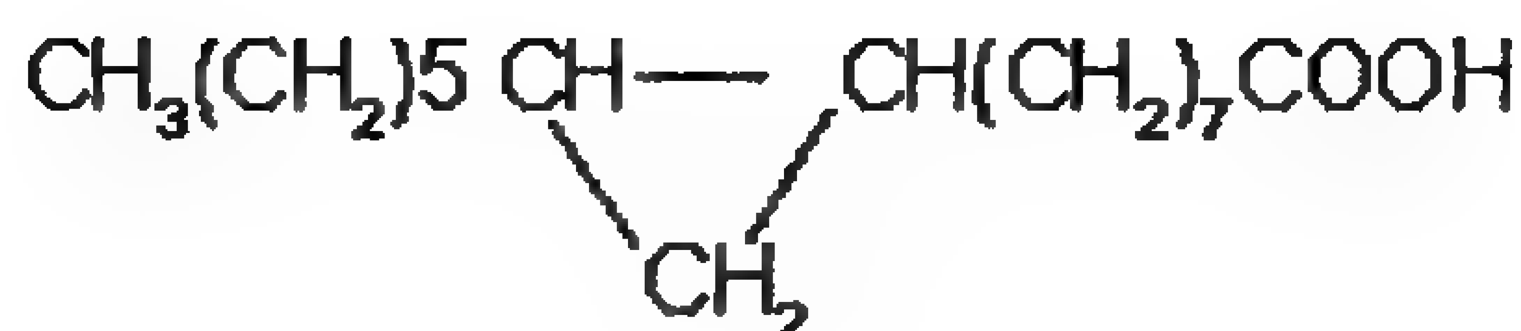
توجد بشكل متشابهات موقعية مختلفة وبأشكال مشبعة وغير مشبعة وهي توجد بشكل ألفا هيدروكسي، ذات عدد زوجي من ذرات الكربون وهي ذات صيغة جزيئية $CH_3-(CH_2)_2-CHOH-COOH$ وتشمل:

2-hydroxy myristic acid	2-hydroxy lauric acid
2-hydroxy arachidonic acid	2-hydroxy palmitic acid
2-hydroxy lignoceric acid	2-hydroxy stearic acid
2-hydroxy behenic acid	2-hydroxy arachidonic acid

الأحماض الدهنية الكيتونية: يحتوي دهن حليب الابقار تركيز منخفض من الاحماض الدهنية الكيتونية 0,3% وتملك الاحماض الكيتونية مجموعة كربونيل $C=O$ في مواقع مختلفة وعند تسخين الحليب يرتفع تركيز المثيل كيتونات في الجبن الازرق خلال نشاط تاكسدي للفطر Penicillum roqueforti ويتحول الحامض الدهني في الموقع الثالث الى مثيل كيتون $R-CO-CH_3$ وهناك عدد من الأحماض الدهنية ذات المتشابهات الموقعية المختلفة والذي يمكن تقسيمها الى ألفا وبيتا من الأحماض الكيتونية من نوع ألفا وذات صيغة تركيبية هي $CH_3-(CH_2)n-CO-COOH$ حيث أن n من 7 لغاية 20 ذرة كربون أو من نوع بيتا وذات صيغة تركيبية $CH_3-(CH_2)n-CO-CH_2-COOH$ حيث ان n من 6 لغاية20 ذرة كربون، ويحتوي دهن الحليب من 5 الى 15 ميكرومول\غم كلسيريدات كيتونية مع وجود نقط 0.56-0.60 ميكروغرام\غرام من الكلسيريدات الكيتونية ومن الأحماض الدهنية الكيتونية هي المتشابهات13,12,11,10,9,8 من حامض الستياريك الكيتوني مع كميات قليلة من كربون 10 لغاية16 ذرة كربون مشبعة *ويحتوي دهن حليب الأبقار تركيز منخفض من الأحماض الكيتونية يقدر0,3% من الأحماض* الدهنية الكلية والأحماض الكيتونية تملك مجموعة كربونيل في مواقع مختلفة والذي تتحول الى كيتونات مثيلية في الجبن الأزرق من خلال نشاط تأكسدي للعفن Penicillum roqueforti وهي ناتجة عن التخليق غير الكامل او عن طريق اكسدة بيتا.

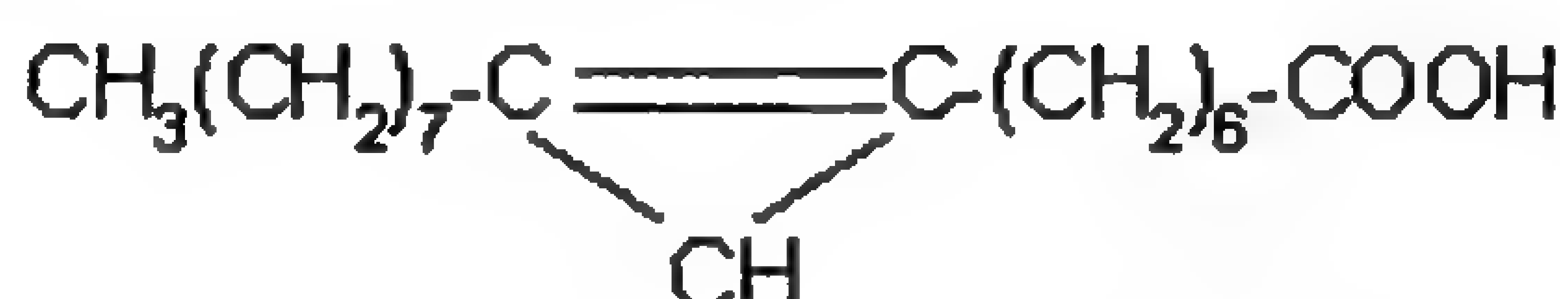
الأحماض الدهنية الحلقية: هي تلك الأحماض الدهنية التي تحمل مجاميع حلقية وهي من الأحماض الدهنية غير المشبعة مع ذرات كربون حوالي20 وهي تملك حلقات ثلاثية في الجزيئة وتوجد بكميات قليلة جدا في دهن الحليب ومن الأحماض الدهنية الحلقية هي -cis

9,10-methylene hexa decanoic acid ذات صيغـة جزيئية $C_{17}H_{32}O_2$ أو ما يطلق عليه 17-cyclopropanoic acid .



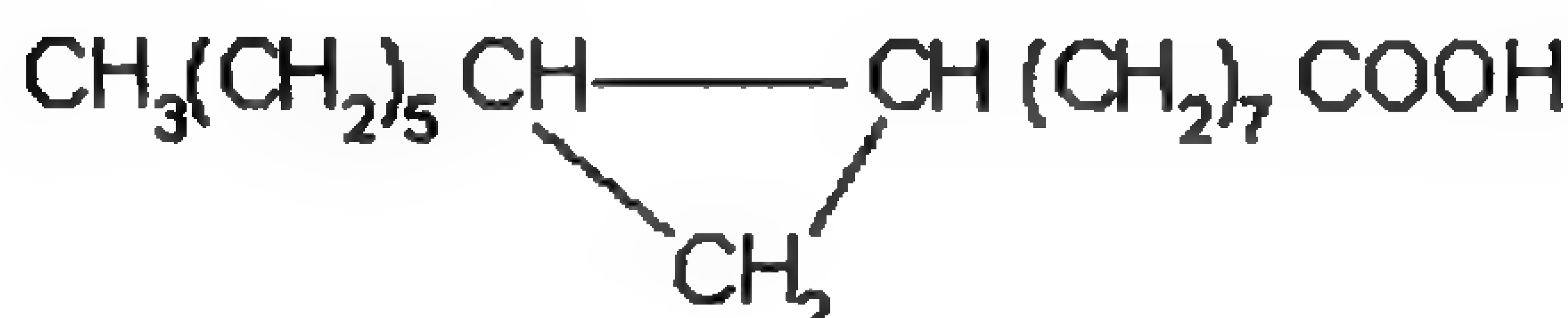
Cis-9, 10-methylene octa decanoic acid

أو الصيغة الجزيئية $C_{19}H_{34}O_2$ أو ما يطلق عليه dihydro sterculic acid.



Cis-11, 12-methylene octa decanoic acid

أو الصيغة الجزيئية $C_{19}H_{36}O_2$ أو ما يطلق عليها phytomenic acid.



phytomenic acid

العوامل الذي لها تأثير على تركيب دهن الحليب

العوامل الرئيسية الذي تكون مسؤولة عن التباين في اللبيدات المختلفة في الحليب تتضمن عوامل فسيولوجية مثل السلالة، الجنس، الفردية وعوامل بيئية مثل فصل السنة، درجة الحرارة وعوامل أخرى مثل مرحلة الحلب ونوع ومستوى العلف، فترة الحلب، عمر الحيوان والمرض وهذه العوامل تسبب تباين في توزيع الأحماض الدهنية بين اللبيدات المختلفة وهذا التباين يؤدي إلى اختلاف في الصفات الفيزياوية والكيمياوية للبيدات المختلفة مثل ارتفاع محتوى حامض البيوتريك يعطي دهن طري وهش وناعم الملمس بينما

ارتفاع محتوى الستياريك يعطي دهن صلب وخشن الملمس ومن العوامل الذي لها تأثير على التركيب الكيمياوي لدهن الحليب هي:

1. **السلالة:** دهن حليب الجرسي والجر نسي يحتوي نسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية الطيارة مقارنة إلى دهن حليب الفريزيان، الايرشير والشورت هورن، الاختلافات الأساسية في محتوى حامض البيوتريك بينما محتوى حامض الاوليك المنتج بواسطة الهولستاين والشورت هورن مرتفع مقارنة إلى الجرسي بينما الايرشير يكون متوسط.
2. **الجنس:** دهن الحليب يحتوي أحماض دهنية تختلف مع اختلاف الأجناس المختلفة (جدول -31).
3. **التغذية:** التغذية الطبيعية ودرجة التغذية لها تأثير على تركيب دهن الحليب، حيث تعتبر الأحماض الدهنية مثل حامض البيوتريك، الاوليك، الستياريك اكثر الأحماض الدهنية تغيرا، تغذية الحيوان تحت الظروف الطبيعية، فأن الأحماض الدهنية مع سلسلة كربون 16,16.18:1 هي الأحماض الدهنية الرئيسية في دهن الحليب إلا انه هناك تباين كبير في محتوى الأحماض الدهنية بسبب تغير في التركيب الكيمياوي للعلف ومستوى التغذية ودعم العلف ببعض الزيوت النباتية، هناك بعض الأعلاف الذي تسبب زيادة في محتوى حامض الاوليك في الدهن مثل

جدول(31) محتوى الأحماض الدهنية في دهن حليب بعض الأجناس.

حامض دهني	ذرات كربون	أبقار	ماعز	جاموس	مهر	إنسان
حامض بيوتريك	4	3.57	3.00	5.10	0.40	0.40
حامض كابرويك	6	2.22	5.50	0.60	0.90	0.10
حامض كابريليك	8	1.60	2.80	0.90	2.60	0.30
حامض كابريك	10	1.88	1.00	1.00	5.50	1.70
حامض ليوريك	12	2.96	6.00	1.60	5.60	5.80
حامض ميرستيك	14	11.20	12.00	9.00	7.00	8.60
حامض بالمتيك	16	25.24	27.90	35.50	16.10	22.60
حامض ستياريك	18	11.90	6.00	15.30	2.90	7.70
حامض أر كيديك	20	0.22	0.60	0.10	0.30	1.00
حامض أوليك	C18:1	30.00	22.10	20.50	42.40	36.20
حامض اللينوليك	C18:2	2.80	3.60	1.50	-	8.30
حامض اللينولينيك	C18:3	0.50	-	-	-	-

العلف الأخضر، كسب بذور الكتان، كسب بذور القطن، زيت الذرة، البقوليات، كسب بذور القطن، زيت العصفر الذي تخفض محتوى حامض البيوتريك في دهن الحليب، زيادة الأحماض الدهنية في الغذاء يسبب زيادة في نفس تلك الأحماض الدهنية في دهن الحليب أما نقص الغذاء من تلك الأحماض الدهنية يؤدي ذلك إلى انخفاض محتوى الأحماض الدهنية الطيارة وزيادة محتوى الأحماض الدهنية غير الطيارة وخاصة غير المشبعة في دهن الحليب. تحويل تغذية الحيوان من عليقة جافة إلى عليقة خضراء يؤدي إلى زيادة نسب الأحماض الدهنية غير المشبعة ونقص في الأحماض الدهنية المشبعة مثل حامض البيوتريك والستياريك مع زيادة في حامض الاوليك بينما الأعلاف الفقيرة بالزيوت النباتية والغنية بالكربوهيدرات تؤدي إلى نقص في حامض الاوليك وزيادة في الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة، يملك زيت كبد الحوت أحماض دهنية غير مشبعة هي C16:1 (10-20%) C18:1,C18:2 (25-35%)20:3 (25-32%), C22:3-C22:4 (10-20%), عند أضافته إلى العلف يخفض من تركيز الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة إلى النصف بينما C18:1,C20:3,C22:3,C22:4 تزداد عند دعم العلف بزيت العصفر الحاوي 81% حامض اللينوليك إلى الغذاء ويخفض إنتاج دهن الحليب مما يخفض نسبة الأحماض الدهنية المشبعة بينما يضاعف كمية الأحماض الدهنية غير المشبعة كالآتي C18:1 من 27.4 إلى 46.6%، C18:2 من 1.9 إلى 2.9%، C18:3 من 1.1 إلى 2.9% بينما C16:1 من 1.7 إلى 2.8، زيت بذور الكتان يزيد من الأحماض الدهنية التالية حامض الستياريك، الاوليك، اللينوليك، اللينولينيك وتخفض الأحماض الدهنية من 4 لغاية 16 ذرة كربون، التغذية على زيت عباد الشمس يضعف تركيز الأحماض الدهنية غير المشبعة في دهن الحليب إلا انه يزيد من نسبة حامض البالمتيك مع انه لا يوجد في زيت عباد الشمس، يحتوي زيت جوز الهند حوالي 50% من الأحماض الدهنية ذات سلسلة الكربون 12. 85% من الحامض الدهني C18:1 يسبب زيادة في محتوى الحامض الدهني ذو ذرة الكربون 12 ولا يسبب زيادة في محتوى الأحماض الدهنية مع C18:1, C18:0 في دهن الحليب، الا أن زيت بذور النخيل وفول الصويا تزيد محتوى الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع الحاوية ذرات كربون 18، العلف الأخضر يخفض حامض الليوريك، الميرستيك والبالمتيك في دهن الحليب ويزيد محتوى الستياريك، الاوليك الا أن الزيادة في حامض اللينولينيك تكون مؤقتة بينما الاركيدونيك نادرا ما يتأثر.

4. وقت الحلب: يحتوي حليب الصباح من 2.0 – 0.5% اكثر دهن من حليب المساء عندما يتأخر حلب المساء مما يؤثر ذلك على تركيب الأحماض الدهنية في دهن

الحليب لأن زيادة محتوى الدهن يخفض الأحماض الدهنية غير المشبعة ويزيد من الأحماض الدهنية المشبعة.

5. مرحلة الحلب: يكون دهن الحليب منخفض في الأيام الأولى بعد الولادة ثم يرتفع مع تقدم مرحلة الحلب مما يؤثر على تركيب الدهن من الأحماض الدهنية، يحتوي اللبأ اكثر أحماض دهنية قصيرة السلسلة وطويلة السلسلة ذات 18 ذرة كربون مع اقل نسبة من الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة من الحليب الاعتيادي، خلال فترة الحلب يتغير تركيب الأحماض الدهنية، تقل نسبة الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة بينما يزداد تركيز الأحماض الدهنية مثل الستياريك، الاوليك واللينولينيك بينما يقل محتوى اللينوليك خلال فترة الحلب.

6. فصل السنة: تحصل بعض التغيرات في تركيب الدهن خلال فصل السنة بسبب تأثير العلف (جدول –32)، من الجدول اعلاه يمكن ملاحظة ما يلي: هناك انخفاض عام في الأحماض الدهنية من 4 ذرة كربون لغاية 17 ذرة كربون خلال فصل الصيف بينما الأحماض الدهنية من 18 ذرة كربون تكون منخفضة.

7. موسم الحلب: تحصل بعض التغيرات في تركيب الدهن خلال موسم الحلب والذي يؤدي الى نقص الاحماض الدهنية الطيارة مثل البيوتريك تدريجيا من بداية الموسم حتى نهايته وبعد اسابيع من بدء مرحلة الحلب تزداد نسبة حامض الاوليك ببطء حتى نهايته والذي لها تأثيرات على الاحماض الدهنية الطيارة وخاصة البيوتريك الذي يقل تدريجيا مع تقدم مرحلة الحلب، حامض الاوليك غير منظم في بداية مرحلة الحلب الا انه يزداد تدريجيا مع تقدم عملية الحلب أي ان انتاج الاحماض الدهنية يختلف مع اختلاف مرحلة الحلب كالآتي:

جدول (33) التغيرات الفصلية في تركيب الأحماض الدهنية لدهن الحليب.

فصل الشتاء	فصل الصيف	
3.6	3.9	C4:0
2.1	2.5	C6:0
1.2	1.5	C8:0
2.5	3.2	C10:0
2.9	3.9	C12:0
9.7	11.7	C14:0
1.8	2.1	C14:1
1.3	1.5	C15:0
24.0	3.6	C16:0

	فصل الصيف	فصل الشتاء
C16:1	2.2	1.8
C17:0	1.4	0.9
C18:0	8.8	12.4
C18:1	22.2	29.5
C18:2	2.0	2.1
C18:3	1.2	2.4

1. انخفاض تدريجي في الحامض الدهني مع 4 ذرات كربون خلال مرحلة الحلب.
2. الاحماض الدهنية من 6 ذرات كربون لغاية 14 ذرة كربون ترتفع من اقل مستوى في بداية مرحلة الحلب الى اقصى حد في الاسبوع 6-10 بعد الولادة ثم تقل بعد ذلك
3. الاحماض الدهنية مع 16 ذرة كربون تتباين مع تقدم مرحلة الحلب.
4. الاحماض الدهنية مع C18:0,C18:1 تقل بسرعة خلال 6-8 اسابيع الاولى من مرحلة الحلب ثم تقل بعد ذلك ببطء.

8. مرض التهاب الضرع: يلاحظ ارتفاع محتوى الاحماض الدهنية الحرة الموجودة في الحليب نتيجة الاصابة بمرض التهاب الضرع ويشير الى ارتفاع نسبة الاحماض الدهنية من C4:0الى C12:0 وانخفاض نسبة C16:0,C18:0 عند الاصابة بمرض التهاب الضرع كما لوحظ انخفاض في الاحماض الدهنية غير المشبعة وزيادة في الاحماض الدهنية المشبعة كما لاحظ انخفاض فيC4:0, C6:0,C8:0 مع ارتفاع محتوى الاحماض الدهنيــــة غير المشبعة 42% في الحليب المصاب مقارنة مع الحليب الاعتيادي 39,3% كما وجدت هناك زيادة في محتوى الاحماض الدهنية غير المشبعة وخاصــــة C18:1 ,C16:1 ,C18:2.,

فصل وتنقية الأحماض الدهنية في دهن الحليب

المكونات الرئيسية للدهون هي الأحماض الدهنية ففي حالة دهن الحليب تشكل 85% بينما الكلسيرول12,5% على أساس الوزن، الكلسيرول عنصر غير متغير في جميع الدهون أما الأحماض الدهنية فهي قابلة للتغير ويتم فصلها عن اللبيدات بواسطة التحلل المائي مع القاعدة والذي تعرف بالتصبن حيث يتم تحليل عكسي للدهن لمدة عدة ساعات مع حساب كمية هيدروكسيد الصوديوم المذابة في الكحول الاثيلي وهناك عدة طرق يمكن أن

تستعمل لفصل الأحماض الدهنية بحالة اكثر أو اقل نقاوة من المعدنية أو التحليل للدهون ومن تلك الطرق هي التبلور الجزئي، لتقطير الجزئي، التقطير البخاري، تحضير وازالة البروم من متعدد البروميدات، الكروماتوكرافيا، التبلور متعدد اليوريا، فصل أملاح الرصاص.

1. **التبلور الجزئي Fractional crystallization**: طريقة مختبرية تستعمل لغرض تنقية الأحماض الدهنية بواسطة التبلور من المذيب وتعتبر اكثر الطرق استعمالا والأساس يعتمد على حالة الأحماض الدهنية عندما تكون كميتها اكثر من المذيب ويتم ذلك بتسخين خليط حتى يحصل توازن ومن ثم إزالة الزيادة من المذيب بواسطة الترشيح فالوقت اللازم للتبلور وانتاج البلورات يتوقف على التبريد والتسخين وتحت الظروف المناسبة يمكن الحصول على نفس النتيجة بواسطة إذابة المذاب في مذيب بدرجة حرارة الغرفة ومن ثم التبريد إلى درجة حرارة منخفضة ونتيجة لخفض درجة الحرارة يمكن جمع الجزيئات الذي يحصل تبلورها من المذيب وتستعمل درجة حرارة تتراوح بين 20-70م ومن المذيبات المستعملة هي الأسيتون، الايثر البترولي، الايثانول وتستعمل هذه الطريقة لفصل الأحماض الدهنية المشبعة عن غير المشبعة وتتضمن تبلور الأحماض الدهنية من الأسيتون في -30 م وتحت تلك الظروف تتبلور الأحماض الدهنية المشبعة بينما يحتوي الراشح الأحماض الدهنية غير المشبعة
2. **التقطير البخاري**: تكون ضرورية للأحماض الدهنية الطيارة وذلك لتقدير بعض الخواص الكيمياوية لدهن الحليب مثل رقم ريجارت – ميسل، رقم بولنسكي حيث يستعمل الأول لقياس كمية الأحماض الدهنية الطيارة والذائبة في الماء مثل حامض البيوتريك والكابروييك بينما الثاني لقياس الأحماض الدهنية الطيارة وغير الذائبة في الماء مثل كابروليك وكابريك ويجب معرفة أن طريقة التقطير البخاري غير مناسبة لفصل الأحماض الدهنية لان كميات من الأحماض الدهنية مثل الليوريك، الميرستيك، البالمتيك والستياريك تتقطر مع الكابريليك والكابريك ونسبة قليلة من حامض الكابريليك توجد مع رقم ريجارت – ميسل.
3. **التقطير الجزئي Fractional distillation**: تعتبر من الطرق الأساسية لتنقية اللبيدات حيث يتم تحضير استرات المثيل للأحماض الدهنية والذي يتم تقطيرها جزئيا وذلك لأن درجة غليانها اقل من الأحماض الدهنية الحرة مما يجعل استرات المثيل اكثر ثبات بالحرارة من الأحماض الدهنية الحرة وبصورة خاصة فان الأحماض الدهنية غير المشبعة والذي يمكن ملاحظتها بالجدول الخاص بصفات الأحماض الدهنية المشبعة

حيث تكون استرات المثيل للأحماض الدهنية الموجودة في دهن الحليب ذو درجات غليان تختلف عن الأحماض الدهنية المكونة لها وكفاءة فصل الاسترات تقدر بواسطة التقطير وتتوقف العوامل الأساسية لكفاءة تلك العملية على ارتفاع العمود في جهاز التقطير وكمية المواد المقطرة خلال فترة من الزمن.

4. **تحضير وإزالة البروم من متعدد البروميدات:** تستعمل تلك الطريقة لفصل الأحماض الدهنية غير المشبعة عن الأحماض الدهنية المشبعة والذي لها نفس طول السلسلة والوزن الجزيئي مثل 9-decanoic acid من كربون رقم 10 لجزيئه استر المثيل للأحماض الدهنية للحليب حيث تتم معاملة الكربون 10 لجزيئه الاستر مع البروم وفي تلك الحالة، فأن الحامض الدهني غير المشبع يضيف بروم إلى الاصرة المزدوجة لكي يكون بروم ثنائي مع بقاء الاسترات المشبعة بدون أي تغير وإضافة البروم يؤدي إلى رفع درجة غليان الاستر للحامض الدهني غير المشبع مما يحصل التقطير الجزئي لمشتقات البروم الثنائية اسهل من مادة الاستر حيث يعامل الاستر للبروم مع الخارصين وحامض الهيدروكلوريك في الكحول المثيلي لانتاج استرات المثيل للحامض الدهني غير المشبع حيث يمكن الحصول على الحامض الدهني الحر بواسطة التحلل لمائي للاستر، استعملت هذه الطريقة لتحديد موقع الرابطة المزدوجة في حامض الاركيدونيك بين المواقع (14,15), (11,12), (8,9), (5,6).

5. **تبلور معقدات الأحماض الدهنية –اليوريا:** تتكون معقدات بلورية من الأحماض الدهنية عند إضافة محلول اليوريا الكحولي حيث تتبلور اليوريا جزئيا من المحلول بسبب اختلاف درجة الحرارة وتستعمل هذه الطريقة بصورة خاصة لفصل الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وذلك لان اليوريا تكون اكثر ذوبانا من الأحماض الدهنية المشبعة كما أن اليوريا مع الأحماض الدهنية غير المشبعة تمنع حدوث الأكسدة.

6. **فصل أملاح الرصاص:** تستعمل هذه الطريقة لفصل الأحماض الدهنية غير المشبعة عن المشبعة وتتضمن تحضير أملاح الرصاص وتختلف الأملاح في قابلية ذوبانها في الكحول أو الايثر والأملاح غير الذائبة للرصاص ترتفع للأحماض الدهنية المشبعة الصلبة بينما الذائبة تنفصل عن الأحماض الدهنية غير المشبعة السائلة، وقد استعملت لفصل الأحماض الدهنية المشبعة عن غير المشبعة.

7. **الفصل الكروماتوكرافيا الورقي:** هناك طرق مختلفة لفصل الأحماض الدهنية بواسطة استعمال الكروماتوكرافيا الهدف منها تحليل خليط الدهن إلى مكوناته تحت ظروف مناسبة حيث يتم فصل كل حامض على حدة أو فصل مكونات الدهن المختلفة عن بعضها البعض الآخر، أساس الفصل يعتمد على قابلية المادة لتوزيع نفسها بين

حالتين أحدهما تكون ثابتة الحركة والأخرى مستمرة الحركة فالحالة المتحركة هي السوائل الاعتيادية أو الغازات بينما الحالة الثابتة هي الأجسام الصلبة أو الصلبة المغطاة بالسوائل وهناك طرق عديدة من الكروماتوكرافيا هي:

- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا الورقي paper chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتورانيا الغازي السائل gas liquid chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا العمودي coloumn chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا ذو الطبقة الرقيقة thin layer chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا ذو الحالة البخارية
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا ذو الحالة البخارية

تلاقي بعض الصعوبات مثل ارتفاع درجة الغليان للأحماض الدهنية ذات الوزن الجزيئي المرتفع ثم وجودها بشكل جزيئات ثنائية في حالة بخار ويمكن التغلب على تلك الصعوبات باستعمال المثيل.

- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا الغازي: تعتبر هذه الطريقة من افضل وادق الطرق المستعملة لفصل أجزاء الدهن المختلفة عن بعضها البعض الأخر وتعريفها وتقدير كميتها، حيث يتم فصل الدهن بواسطة مروره خلال أوساط متعددة الحالات واعتياديا تحتوي على حاله متحركة وحالة ثابتة وعند مرور العينة خلال تلك الحالات تتوزع مكوناتها توزيعا اختياريا بين الحالة المتحركة التي تكون مادة سائلة أو مادة غازية وبين الحالة الثابتة الذي تكون مادة صلبة أو سائلة تحيط المادة الصلبة ذات الدقائق الصغيرة والمادة السائلة تغلف المادة الصلبة، حيث يكون التوزيع اختياريا حيث تتحرك المكونات بسرع مختلفة أثناء مرورها بتلك الحالات، عند استعمال تلك الطريقة لتحليل الدهون، فأن الحالة المتحركة تكون غاز غير فعال مثل النتروجين، الهليوم أما الحالة الثابتة عبارة عن مادة سائلة تغلف دقائق كروية صغيرة الحجم من مادة غير فعالة وبعد تحضير الحالة غير الثابتة تعبأ داخل أنابيب ذات أقطار ½,¼ , ⅛ مصنوعة من الحديد الغير قابل للصدأ وبأطوال مختلفة حسب طريقة العمل واحيانا تستعمل أنابيب زجاجية ذات أقطار دقيقة هذا الغرض تلوى هذه الأنابيب على شكل حلزون لتناسب حجم الغاز المستعمل أما المادة التي تستعمل لغرض فصل استرات الأحماض الدهنية يتكون إما diethylene glycol أو diethylene glycol succinate وتتم طريقة العمل باستخلاص

دهن الحليب ومنتجاته المختلفة ثم فصل دهن الحليب إلى مكوناته الرئيسية مثل الدهون المتعادلة والفوسفولبيدات الذي تنفصل إلى مكوناتها الثانوية ثم يجرى لها تحليل إلى مكوناتها من الأحماض الدهنية ثم تحويل الأحماض الدهنية إلى استرات لغرض الفصل بواسطة الكروماتوكرافيا الغازي وبعض الأحيان تستعمل الكلسيريدات الثلاثية بدون تحليل ويتم ذلك بواسطة ذوبانها في مذيبات مختلفة ثم حقنها داخل الجهاز حيث يكون أنبوب الحقن مسخن إلى درجات حرارية حسب طريقة الفصل المستعملة عند الحقن، فعند الحقن تتحول العينة إلى بخار خلال أنبوب الفصل وبسرعة معينه تعتمد على سرعة مرور الغاز داخل الأنبوب الخاص وبعد ذلك تمر في الجزء الكاشف detector الذي يكون من نوع H_2-flame ionization الذي يحترق فيه الهيدروجين مع الأوكسجين لتكوين شعلة تحرق مكونات العينة مما تتاين الذي يتم نقلها بواسطة جهاز خاص إلى مسجل recorder وتسجيل النتائج على شكل خط بياني يكون ارتفاعها ومساحتها حسب تركيز الأحماض الدهنية الموجودة في العينة حيث يظهر أولا المذيب بشكل خط مستقيم ثم تليه مكونات العينة حسب درجة فصلها، الوقت الذي يمر منذ ظهور خط المذيب إلى حين ظهور المكونات يعرف retention time وبهذه الطريقة يقدر الوقت لكل واحد من مكونات الخليط المراد فصله ولغرض التعريف تستعمل أحماض دهنية معروفة يقدر لها الوقت وباستخراج الأوقات لمكونات الدهن حيث ترسم على ورق بياني مع التركيز حيث تستعمل النتائج المستحصل عليها من الأحماض الدهنية غير المعروفة لتعريفها بواسطة الرسم البياني المستحصل عليه بواسطة الأحماض الدهنية المعروفة أما التقدير الكمي ثم يقارن أو يتم حقن كمية معروفة من حامض معين وقياس مساحة الخط البياني مع مساحة الخط البياني المراد تقديرة كميا أو تقدر المساحة الكلية لجميع الخطوط البيانية للأحماض الدهنية ثم لكل حامض على حدة وتستخرج منه نسبة الحامض الدهني بالنسبة للمجموع، أن سرعة ظهور الخطوط البيانية في المسجل أو سرعة وصول الحامض الدهني إلى الكاشف يتوقف على: طول السلسلة في الحامض الدهني، أي عدد ذرات الكربون، عدد الأواصر المزدوجة وتفرع السلسلة، الحامض الدهني قصير السلسلة يظهر أولا وعند تساوي عدد ذرات الكربون، فأن الحامض الدهني ذو السلسلة المتفرعة يظهر أولا والحامض الدهني الذي ترتفع فيه الأواصر المزدوجة تظهر أخيراً ومن محاسن تلك الطريقة هي ذات حساسية عالية حيث تفسح المجال لفصل المكونات بكميات قليلة جدا في الخليط كما يمكن إعادة استعمال العمود مرة ثانية وثالثة ... الخ.

كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة: تستعمل هذه الطريقة لفصل مكونات الدهن بصورة خاصة وتستعمل في تجزئة مكونات اللبيدات في تحضيرها بصورة نقية حيث تستعمل لفصل الأحماض الدهنية حسب طول السلسلة، وجود الأواصر المزدوجة، الأشكال المتناظرة وغير المتناظرة وكذلك فصل الفوسفولبيدات إلى أنواعها المختلفة باستعمال مذيبات مختلفة وحسب قوة الاستقطاب وتتضمن طريقة الفصل بواسطة غسل الشرائح الزجاجية (20×20 سم، 10×20سم، 5×20 سم) جيدا ثم تجفف لكي تكون جاهزة لعملية الاكساء بالمادة الماصة ومن المواد المستعمله هي سليكا جل واو كسيد الألمنيوم الذي تحتوي مواد رابطة مثل كبريتات الكالسيوم وهذه المواد لها القابلية لتكوين طبقة خفيفة تلتصق على الزجاج عند الاكساء بها حيث توجد عينه مناسبة من السليكا جل مع ضعف وزنها ماء ويعمل المحلول المضاف فوق الزجاج ويكسى به باستعمال أنبوب زجاجي أو يستعمل جهاز خاص لهذا الغرض تسطر علية القطع الزجاجية وعلى طبقة الاكساء يتروواح ما بين 0.25- 2.0 ملم ويحدد أما بلصق شريط لاصق بالسمك المطلوب فوق حافتي القطع الزجاجية قبل اكسائها عند استعمال الأنبوب الزجاجي أو يتحدد السمك بواسطة جهاز خاص لهذا الغرض ثم تترك القطع الزجاجية لتجف ثم توضع في فرن بدرجة 150م لمدة ساعة واحدة لاعدادها للاستعمال وبعدها تحفظ في أناء تجفيف مغلق لمنع امتصاص الرطوبة وتترك لحين استعمالها عند استعمال تلك القطع الزجاجية المغطاة بطبقة رقيقة تزال هذه المادة من الزجاج قبل استعمالها لمسافة 5 ملم من كل جانب ومن قعر الزجاجة وذلك للحصول على نتائج صحيحة عند الاستعمال، حيث تخطط قطع الزجاج في مواقع معينة، توضع نقاط معينة ثم إضافة العينه المستعملة للتحليل، حيث تذاب كمية من المحلول حوالي 5 ميكرولتر بواسطة ماصة خاصة ثم توضع في المكان المحدد للعينه وعلى شكل بقعة صغيرة، يجب أن تكون اصغر ما يمكن ويسيطر على ذلك بالإضافة التدريجية والتجفيف وقد تضاف كمية اكبر على شكل خط على طول الزجاجة إذا كان الغرض الحصول على نواتج الفصل لأغراض تحليلية أخرى وفي هذه الحالة تسمى preparative TLC ثم توضع الحافة الحاوية على العينه في وسط خليط المذيبات المستعمله الموضوع داخل وعاء مغلق يحتوي المذيبات اللازمة ويلاحظ أن تغمر حافة الزجاجية المكسية دون العينات داخل المذيبات بنسبة1:3:7 من الايثر البترولي: الايثر الاثيلي: حامض الخليك على التوالي وبعد وصول خليط المذيبات إلى الحافة العليا من الزجاجة بسبب الامتصاص من قبل مادة الاكساء يتوقف العمل وترفع القطع الزجاجية من إناء المذيبات وتجفف بواسطة نفخها بواسطة هواء حار حيث تسير مكونات الدهن للأعلى بمسافات مختلفة حسب توزيع الحالة الثابتة

والمتحركة وبعد التجفيف تستعمل مواد كيمياوية تتفاعل مع مكونات الدهن لتعطي ألوان يمكن تمييزها بوضوح حيث ترش قطع الزجاج بواسطة محاليل كيمياوية مثل:

1. محلول50% حامض الكبريتيك المشبع بواسطة ثاني كرومات البوتاسيوم وبعد التجفيف توضع القطع الزجاجية في فرن بدرجة 150م لمدة من 3 دقائق إلى 30 دقيقة.
2. محلول0,05% أمين احمر Redamine في 95% كحول اثيلي وبعد التجفيف تلاحظ البقع تحت الأشعة فوق البنفسجية.
3. وضع قطع الزجاج في وعاء مشبع ببخار اليود.

يتم قياسRF بعد أن توضح البقع أو مكونات الدهن المنفصلة ثم تقاس المسافة من البداية إلى البقعة ثم تقاس المسافة التي وصل لها الخليط ثم قسمة المسافة الذي وصل لها الخليط على المسافة الذي وصلت لها مكونات اللبيدات للحصول علىRF الذي يقارن معRF معلوم لغرض التعريف ويمكن فصل الأحماض الدهنية طبقا لعدد وشكل الأواصر المزدوجة حيث تنفصل إلى أحماض دهنية مشبعة أو غير مشبعة، متناظرة أو غير متناظرة سواء كانت أحادية، ثنائية أو ثلاثية عدم التشبع أو التجزئة الكيمياوية للأحماض الدهنية ثم تقدير تلك الأجزاء بواسطة الكروماتوكرافيا الغازي بالاشتراك مع قياس الطيف في الحليب، الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية غير المتناظرة تكون 21% من الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية الكلية والذي يكون محتواها منخفض في حليب الربيع ومرتفع في حليب الصيف وهي تتضمن C14:1 من 1-5.1%، C16:1 من6,1-21%، C17:1 من1,5-5,5%، C18:1 من8,4-20,7، الاصرة المزدوجة في الأشكال المتناظرة تكون بصورة رئيسية في الموقع 9 في كل الأحماض الدهنية، أما توجد الأشكال غير المتناظرة في الموقع من كربون 6 إلى 16 من الحامض الدهني ذو السلسلة C18:1 والأكثر شيوعا في الموقع 11، فصل أصناف اللبيدات الرئيسية بواسطة الفصل الكروماتوكرافي ذو الطبقة الرقيقة باستعمال مذيب مناسب من الهكسين: اثيل ايثر: حامض الخليك بنسبة 80: 20:2.

الستيرولات Sterols: مركبات دهنية لا تذوب في الماء ولا تكون فعالة سطحيا وهي وهي ترتبط مع النوسفولبيدات، وهي مواد غير متصبنه بالقلويات وبهذه الطريقة يمكن فصلها عن الدهون الأخرى، أكثرها شيوعا هو الكولسترول وهي من المركبات الذي تعرف بالكحولات الصلبة أو الستيرولات الذي تحتوي نوية phenanthrene المرتبطة مع cyclopentane، 95% من الستيرولات في الحليب هو الكولسترول بالإضافة إلى وجود

كميات قليلة من بيتا سيتوستيرول، لانوستيرول، دي هايدرولانوستيرول، 7- دي — هايدروكولسترول، كميتها تعتمد على طبيعة الغذاء، مرحلة الحلب وهذه المركبات تكون قليلة الذوبان في الكحول البارد أو الايثر البترولي وذائبة في الكحول الساخن ومعظم المذيبات العضوية الأخرى.

فصل الستيرولات: يمكن فصل الستيرولات غير المشبعة عن المشبعة على أساس ان البروميدات للستيرول تترسب مع ديجيتونين Digitonin لانه عند إضافة البروم على ذرة الكربون 5و6 غير المشبعة يسبب ترسيب الستيرولات المشبعة ويمكن الحصول على الكولسترول خالي من الستيرولات المشبعة بواسطة إزالة البروم وعند معاملة الكولسترول مع الأحماض القوية وتحت الظروف الاختزالية فانه يعطي سلسلة من الفاعلات اللونية ومثال ذلك التفاعل المعروف لبرمان — بار كارا الذي يمكن الحصول عليه بإذابة بلورة من الكولسترول في 2 مل كلوروفورم ثم إضافة 10 قطرات من acetic anhydride وقطرة من حامض الكبريتيك المركز مما ينتج لون قرمزي — وردي سرعان ما يتحول إلى لون ازرق بينما تتلخص الطريقة الكمية لتقدير الكولسترول في الحليب بواسطة ترسيبة مع ديجيتونين لكي يمكن فصل الكولسترول عن اللبيدات الأخرى وكذلك المواد المرتبطة غير المترسبة في الدليل ثم حساب الستيرول من وزن المترسب، هناك طريقة دقيقة تستعمل فيها محاليل تتفاعل مع الكولسترول كي تعطي لونا يمكن قياسه بجهاز قياس الألوان أو الطيف على طول موجي معين.

أنواع الستيرولات

أ. الكولسترول: هو المكون الرئيسي للمواد غير المتصبنه من دهن الحليب الذي يمثل الجزء الرئيسي من الستيرولات في دهن الحليب > 95% من الستيرولات الكلية و ~ 30% من الدهون الكلية ويكون محتواها منخفض مقارنة مع الاغذية الاخرى، بالرغم من كونه جزء ثانوي من دهن الحليب إلا انه مركب أساسي لحليب الحيوانات اللبونه، اصل الكولسترول في الحليب من الغذاء أو يتركب بواسطة أنسجة الغدد اللبنية وهناك تباين بسبب العوامل الغذائية الجوية والبيئية، يقع الكولسترول بصورة رئيسية في غلاف حبيبة دهن الحليب وهو يكون 0,4-7,5% من دهن غلاف حبيبة دهن الحليب ويعتقد انه يوجد بشكل حر أو مؤستر وهناك تباين حول وجوده أو عدم وجودة بشكل حر ومؤستر، حيث أن معظم الكولسترول في الحليب يوجد بشكل حر 85-90% إلا أن الجزء المتبقي يوجد بشكل مؤستر <10% بشكل استرات

الكولستيرول وهو غالبا ما يرتبط مع الأحماض الدهنية طويلة السلسلة ويشكل من 10 الى 15٪ من الكولسترول الكلي في الحليب حيث أن الشكل المؤستر يوجد في غلاف حبيبة الدهن وهو عالي القطبية حيث يذوب كليا في دهن نواة الحبيبة، ان كمية قليلة منه يوجد على الطبقات السطحية للغلاف، وجود ذرات الكربون غير المتماثله في الموقع 3، 8، 9، 10، 13، 17 و20 تعطي نشاط أو صفة ضوئية للجزيئة حيث تكون نتيجة النشاط الضوئي -34,3 في الكلوروفورم -29 و-31,1 في الايثر بالإضافة إلى ذلك يبين عدد من التفاعلات بسبب وجود الاصرة المزدوجة بين ذرات الكربون أو وجود مجموعة كحول ثانوية، يلعب دوراً مهماً في ثبات التداخلات المحبة للدهن في الغلاف كما يعتبر مادة أولية في تصنيع أحماض الصفراء والهرمونات كما يلعب دورا مهما في نقل الدهن ومن مكونات الأنسجة العصبية كما يلعب دوراً مهماً في تصنيع الأحماض النووية، الشكل المؤستر يلعب دوراً مهماً في تركيب الدهون، كما يعتبر مصدر رئيسي للأحماض الدهنية الأساسية، يمكن تقدير الكولسترول كميا، وزنيا، لونيا وكروماتوكرافيا بواسطة الكروماتوكرافيا العمودي، كروماتوكرافيا ذي الطبقة الرقيقة أو الغازي باستعمال حامض السيلسيليك، يختلف محتوى الكولسترول في الحليب بين الأجناس المختلفة (جدول —33) وهو يقدر 5٪ من الدهن الكلي مقارنة إلى 97-98٪ بشكل كلسيريدات ثلاثية، الشكل المؤستر يشكل 10-12٪ من الكولسترول الكلي حيث أن محتواه 0.31, 1.6,0.6,0.25,0.3٪ من الدهن الكلي في حليب الأبقار، الجاموس، الإنسان، الخنزير والأرنب على التوالي حيث أن محتوى الشكل المؤستر يكون مرتفع في اللبأ 1,5ملغم\يوم بينما الحليب بين اللبأ والاعتيادي يقل مع تقدم مرحلة الحلب إلى0,7 ملغم\يوم، يوجد الشكل المؤستر بكمية قليلة في الحليب من الأبقار والإنسان هي0,1، 0,06٪ في حليب الجاموس والخنزير بينما في حليب الجاموس والأبقار هي3,6 و2,99٪ من الدهن لكلي على التوالي ويحتوي دهن حليب الأبقار0,24٪ كولسترول حر بينما الدهن

جدول (33) محتوى الكولسترول في الأغذية المختلفة(ملغم \100غم).

الغذاء	محتوى	الغذاء	محتوى	الغذاء	محتوى	جبن	محتوى
حليب أبقار	13	حليب خض	2	بيض	500	زبد	230
حليب إنسان	20	حليب مكثف	30	صفار بيض	1500	سمك	50
حليب ماعز	10	حليب فرز مجفف	20	دماغ	3100	لحم	80
حليب أغنام	11	حليب كامل مجفف	100	كبد	280	قشطة	90
حليب فرز	2	زيت كبد الحوت	5000	صوصج	90		

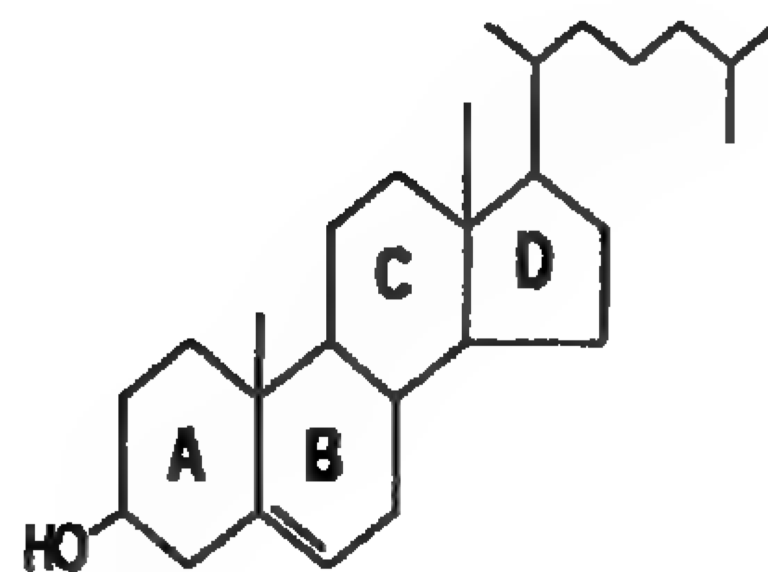
الحر من حليب الجاموس يملك 0,22% بينما يحتوي الدهن الحر من حليب الجاموس0,66% من الكولسترول المؤستر بينما الأبقار0,45% وأخيرا أما الدهن الحر فأنه يملك من 80 – 85% بشكل حر بينما حوالي 15-20 % بشكل مؤستر، محتوى الكولسترول في الحليب، الحلب الفرز، القشطة 10 % دهن، قشطة 20% دهن، قشطة 40% دهن هي0,032، 0,06، 0,12، 0,007، 0,014 و0,002% من دهن الحليب الكلي وهو يمثل40 ملغم\100غم حبيبات دهن أو 2% من الغلاف الكلي أو0,02-4% من المادة الجافة للغلاف، محتوى الكولسترول منخفض في دهن الحليب مقارنة إلى الدهون الحيوانية الأخرى والمواد الغذائية الأخرى (جدول-33)، يعتبر حليب الإنسان مصدر فقير بالكولسترول بينما صفار البيض، الدماغ، زيت كبد الحوت من المصادر الغنية به ذلك يعني أن الحليب ومنتجاته لا تعتبر مصادر جيدة له، يخلق من الخلات في الغدد اللبنية إلا أن الجسم له القدرة لتخليق كميات قليلة بدلا من امتصاصه من الغذاء حيث يتكون في الكبد من حامض الخليك بوجود acetyl-CoA، الاصرة المزدوجة تقع بين ذرتي كربون 5 و6 ووجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع الثالث بينما سلسلة هيدروكربون ترتبط إلى ذرة الكربون17 وهو يوجد في الدهون الحيوانية ولا يوجد في الدهون النباتية ويحتوي حليب الإنسان فايتوستيرول إلا أن تركيزة يعتمد على طبيعة الغذاء ومرحلة الحلب، التركيز المرتفع للكولسترول في العلف له تأثير على محتواه في مصل الدم وزيادة محتواه عامل مهم في تصلب الشرايين وامراض القلب، كميته في الحليب يختلف ويتناسب طرديا مع كمية الدهن في الحليب، حيث يوجد 18% منه مرتبط مع البروتين، ينصهر بدرجة148,5م ويتسامى تحت ضغط مرتفع، هناك تباين بسبب فصل السنه حيث يرتفع تركيزه في شهر مايس

وتختلف نسبة الحر إلى المؤستر مع ارتفاع محتوى الدهن في الحليب حيث تكون 5% في حليب يحتوي3,3% دهن، 2,9% في حليب يحتوي 1,8% دهن و9% في الحليب الفرز، الكولسترول لا يذوب في الماء، بطيء الذوبان في الكحول البارد والايثر البترولي، يذوب في الاثيل ايثر البارد والكحول الساخن، معظم مذيبات الدهون مثل الايثر، الايثر البترولي، الكلوروفورم، بنزين، أسيتون، محاليل أملاح الصفراء، الايثانول الحار، لا يتصبن مع القلويات الكحولية وهو من المواد غير المتصبنه، يحتوي الكولسترول المؤستر نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة فردية الكربون وأحماض دهنية طويلة السلسلة غير مشبعة الذي تختلف كليا عن الأحماض الدهنية في الدهون الأخرى حيث لا يملك أحماض دهنية قصيرة السلسلة من ذرات الكربون 14,12 مقارنة إلى الدهون الأخرى، هناك تباين في بعض الأحماض الدهنية (جدول-34).

جدول(34) محتوى (% من الأحماض الدهنية الكلية) الأحماض الدهنية في الكولسترول المؤستر

حامض دهني	%	حامض دهني	%	حامض دهني	%
C10:0	1.3	C16:0	17.9	C18:2	23.9
C12:0	1.6	C16:1	3.1	C18:3	4.5
C14:0	4.4	C18:0	8.8	C20:0-26:0	4.5
C15:0	2.8	C18:1	15.9	غير معروفة	11.3

ومعظم التباينات تحدث مع تقدم مرحلة الحلب حيث أن الأحماض الدهنية التاليةC16:0,C18:0,C18:1,C18:2 تشكل 58% من الأحماض الدهنية الكلية في الكولسترول ومعظم التغيرات تحدث في C18:,C18:1 إلا أن C18 تشكل 17% في الحليب الاعتيادي واكثر من 60% من الأحماض الدهنية الموجودة بشكل مؤستر هي أحماض دهنية غير مشبعة.



Cholesterol

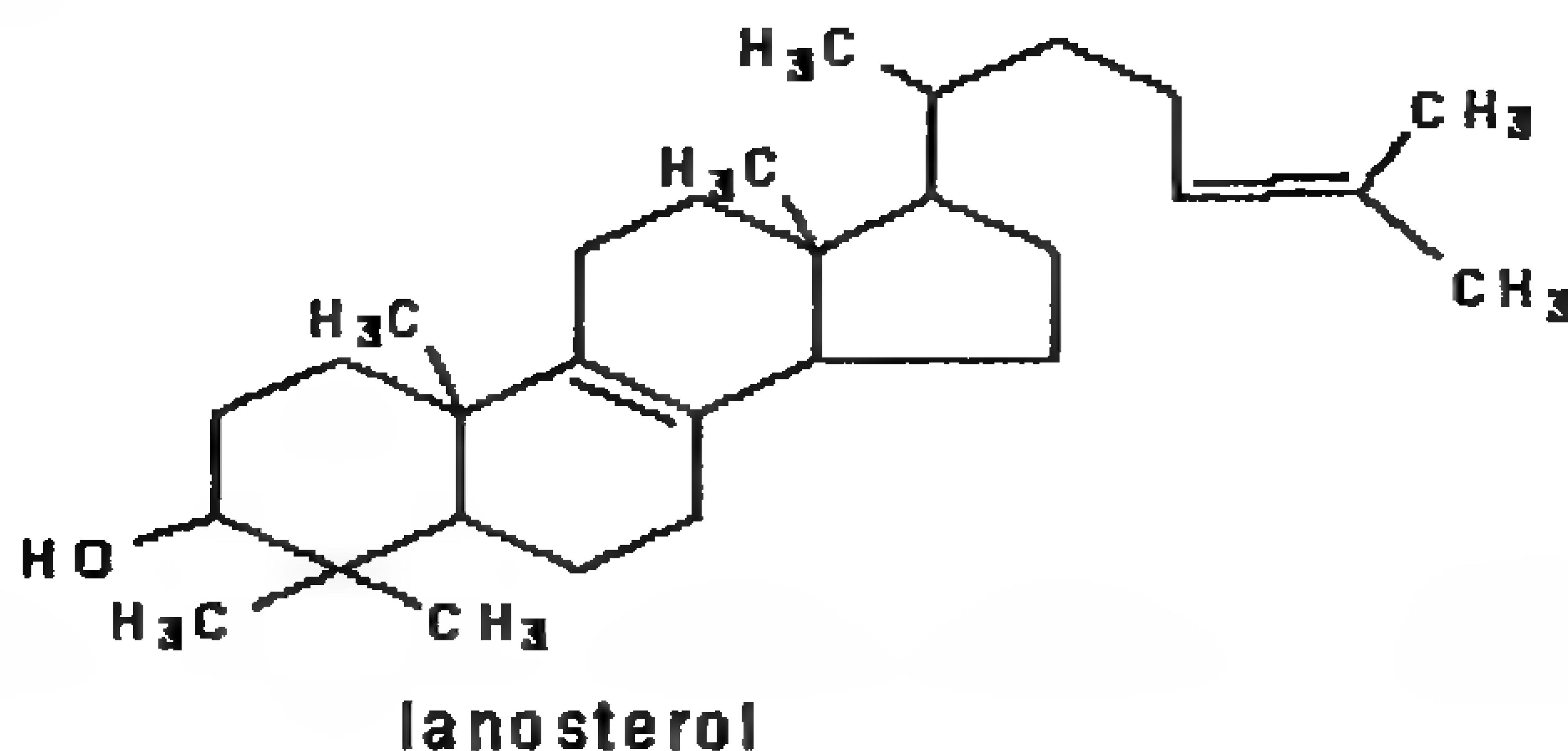
تفاعلات الكولسترول

1. **تفاعل Burchard– Lieberman**: تفاعل الكولسترول مع حامض الكبريتيك المركز والخليك اللامائي يعطي لون احمر وردي، ازرق أو اخضر بسبب تكوين حامض السلفونيك ومشتقات الكولسترول غير المشبعة.
2. **تفاعل Salkowski**: وهو تفاعل محلول الكولسترول –الكلوروفورم مع حامض الكبريتيك المركز بسبب تكوين طبقة شاحبة أو احمر شليكي مع كلوروفورم ولون اخضر مع الحامض الذي يختفي عندما يعامل مع الماء.
3. **اختبار حامض السلفونيك – الفورمالديهايد**: عند إضافة خليط من حامض السلفونيك والفورمالديهايد إلى محلول كلوروفورم – كولسترول، فأن صبغة الكلوروفورم تكون ذات لون احمر شليكي إلا أن إضافة الخليك اللامائي يغير اللون من الاحمر إلى الأزرق.
4. **تفاعل Lipschutz**: وهو تفاعل محلول حامض الخليك –الكولسترول مع بضع قطرات من benzoyl peroxide ثم يبرد الخليط ثم معاملته مع حامض الكبريتيك مما يسبب تغير اللون من الاحمر إلى الأخضر المزرق، هذا اللون ناتج عن تفاعل الحامض مع اوكسي كولسترول المتكون من كولسترول.

ب. **السكوالين Squalene**: من المركبات غير المتصبنه في دهن الحليب وهو عبارة عن سائل زيتي رباعي حلقي يقدر 7ملغم\10غم من دهن الحليب وهو مركب وسطي في تركيب الكسيرول ويتكون من تربين ثلاثي وذو صغة تركيبية.

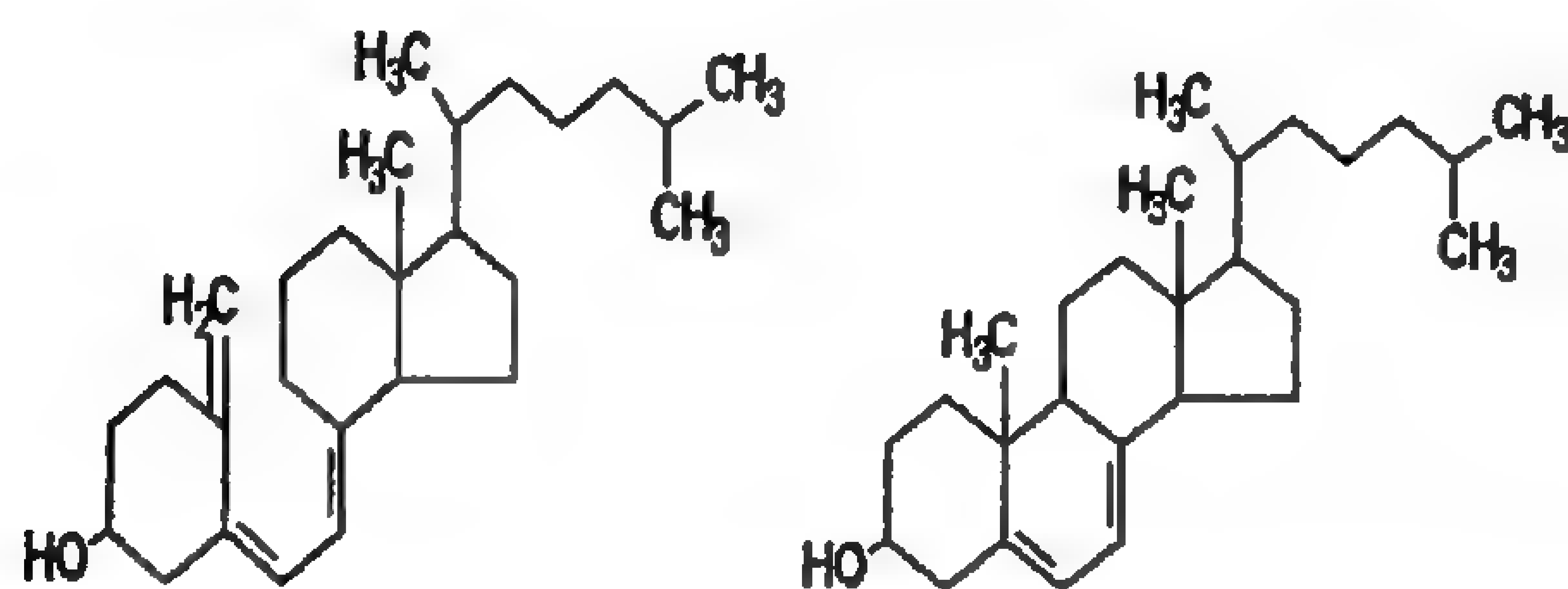
$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-[CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_2$$

ج. **اللانوستيرول Lanosterol**: مركب وسطي في تحضير الكولسترول وهو من المواد غبر المتصبنه في دهن الحليب وهو يوجد بكميات قليلة جدا في دهن الحليب.



lanosterol

د. **الستيرولات الأخرى:** وجودها بكميات قليلة جدا في دهن الحليب، حيث أن دهن حليب الإنسـان يحتـوي فايتوسـتيرول إلا أن التركيـز يعتمـد علـى طبيعـة الغــذاء، ومـن الستيرولات الأخـرى هـــي β-sitosterol , dihydrosterol,stigmasterol ،7-dehydrocholesterol، حيث أن 7-dehydro cholesterol ينـتج عـن طريق تعرض فيتامين D_3 في الحليب إلى الأشعة فوق البنفسجية.



Vitamin D_3 7-dehydrocholesterol

الفيتامينات الذائبة في الدهن: تتضمن بصورة رئيسية فيتامين K , E , D , A الذي تلعب دوراً مهماً في التغذية، محتوى تلك الفيتامينات يعتمد على محتوى الدهن في الحليب ويختلف مع اختلاف الأجناس المختلفةمرحلة الحلب، فصل السنه، الظروف الجوية (جـدول –35)، حليب الام والأبقـار (جـدول-36)، فيتـامين E,A في ميكروغـرام\لـتر، فيتامين D وحدة دولية\لتر حيث أن A في ملغم\كغم، كاروتين في ملغم\كغم، فيتـامين D في ميكروغرام\كغم وفيتامين E في ملغم\كغم، ويحتوي الحليب ومنتجاته كميات مختلفة من تلك الفيتامينات مما يجعلها مهمة من الناحية الغذائية.

فيتـامين A: محتـوى الفيتـامين في الحليـب يختلـف مـع اخـتلاف محتـوى الـدهن كالآتي: 3,25% دهن يملك0,33% ملغم\ لتر، 2% دهن يملك0,23 ملغم\لتر بينما الحليب الفــرز يعطي0,04 ملغم\لتر، خلال مرحلة اللبأ يزداد محتوى الفيتامين (30 مرة اكثر

من الحليب الطازج) كما يتأثر بواسطة أنواع العلف حيث يزداد التركيز عند تناول العلف الأخضر أو السايلج في الشتاء أو تناول العلف الغني بالدهن أو إضافة كاروتين إلى العلف ويحتوى الحليب اكثر فيتامين A في الصيف

جدول(35) محتوى الفيتامينات الذائبة في الدهن في منتجات الألبان المختلفة.

المنتوج	فيتامين A	كاروتين	فيتامين D	فيتامين E
يوغارت	0.3	0.15	-	1.8
زبد	6.8	5.8	10.0	28.0
قشطة	1.7	0.9	10.0	7.0
حليب خض	0.1	0.09	-	1.0
حليب مبخر	8.5	-	1.0	5.0
مكثف محلى	0.9	-	1.0	2.5
مجفف كامل	3.3	-	3.0	-

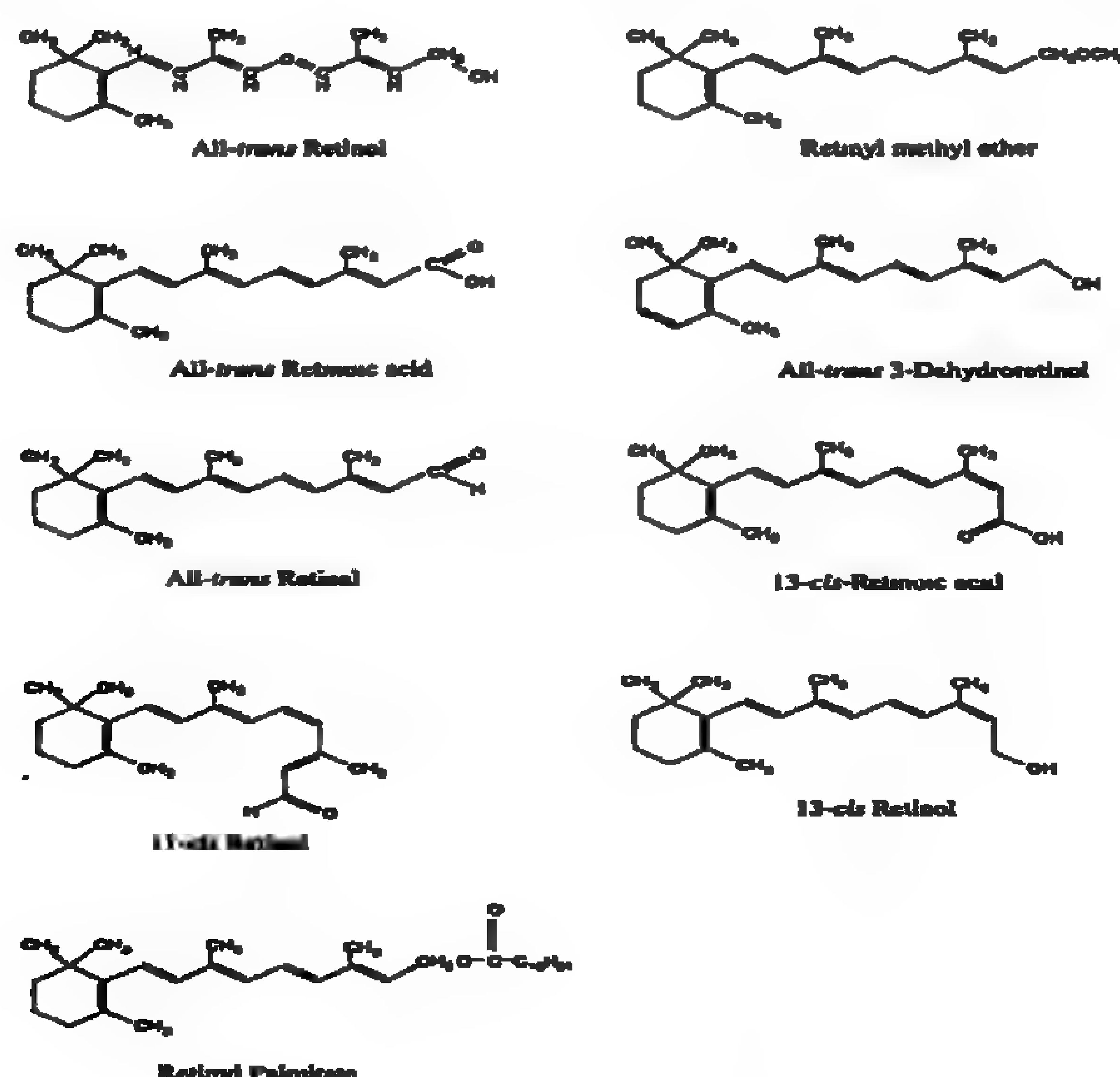
جدول (36) محتوى الفيتامينات الذائبة في الدهن في حليب الام والأبقار.

الفيتامين ملغم \ لتر	أبقار		انسان	
	مدى	معدل	المدى	المعدل
فيتامين A	0.01-1.2	0.7	0.1-0.9	0.37
كاروتين	0.05-0.75	0.24	0.05-0.5	0.21
فيتامين D	0.0001-0.011	0.001	0.0001-0.002	0.008
فيتامين E	1.0-23.0	5.4	0.2-2.0	1.1
فيتامين K	-	0.015	0.17	0.03

من في الشتاء كما أن التغيرات الفصلية لها تأثير على الفيتامين الذي يرتفع في الصيف والخريف وهناك نوعين من فيتامين A في الحليب هما A_2,A_1 (الشكل-4)، فيتامين A($retinol,A_1$) موجود في العديد من المركبات الذي تسمى الريتينويدات retinoids الذي تملك نشاط حيوي لفيتامين A وتجهز الاغذية الحيوانية فيتامين A بشكل استرات الرتنيل retinyl esters والذي يتحلل بسهولة في القناة الهضمية بينما في المملكة الحيوانية يتم تجهيز مولدات الفيتامين مثل الكاروتينويدات ويعمل بيتا – كاروتين كمولد للفيتامين حيث يحصل تشقق بيتا – كاروتين في المركز

بواسطة الانزيم β-carotene–15,15 oxygenase الموجود في المخاط المعوي لتكوين 2 مول من الريتنول \ مول وتشقق الاواصر الاخرى ناتج عن تكوين جزيئة واحدة من الريتنول\جزيئة من بيتا – كاروتين، ان 6 ميكروغرام من بيتا – كاروتين ينتج 1 ميكروغرام من الريتنول و12 ميكروغرام من الكاروتينات الاخرى الذي هي مولدات للفيتامين الذي تحتوي حلقة بيتا – اونيون واحدة تنتج 1 ميكرومول من الريتنول ويمكن تعريف retinol equivalent (RE) بأنه 1 ميكروغرام من الريتنول او 6 ميكروغرام من بيتا كاروتين أو 12 ميكروغرام من الكاروتينات المولدة الاخرى يمكن اكسدة الرتينول الى ريتنال retinal ومن ثم الى حامض الريتينويك retinoic ويمكن حدوث التناظر cis –trans مثل تحويل كل all trans–retinal الى 11-cis-retinal الذي يكون مهم في الرؤية.

الكاروتينات Carotenes: توجد الكاروتينات في الحليب بكميات قليلة جدا (~ 200 ميكروغرام \ لتر) وهي يعزى اليها 10– 50% من نشاط فيتامين جدول - 37)، وهي مسؤولة عن اللون الاصفر لدهن الحليب نشاط فيتامين A وصبغة ذائبة بالدهن تعطي اللون الذهبي الأصفر للدهن أو القشطة وتختلف كثافة اللـــون طبقا لطبيعة العلف المستهلك بواسطة الحيوان وهي صبغة توجد في الأوراق الخضراء وفي الجزر للقشطة أو الزبد بسبب ارتفاع محتواة وهو يلعب دوراً مهماً في الحليب لانه



الشكل (4) التركيب البنائي لأشكال فيتامين A

الكاروتين النقي ذات لون احمر مسمر إلا انه في المحليل الدهنية المخففة تعطي لون اصفر وهي صبغة لا تذوب في الماء وهي تلون الدهن فقط، اللون العميق يعطي الحليب صفة تلوين ثم صفة مانعة للأكسدة ومولد لفيتامين A لأن الكاروتين يعزى إلى نشاط فيتامين A الكلي في الحليب لأن الكاروتين يعزى إلى 30% من نشاط فيتامين A ومحتوى الكاروتين يتأثر بنوع العلف حيث يزداد تركيزه عند تناول العلف الأخضر كما يرتفع تركيزة في الصيف والربيع مقارنة مع الشتاء بسبب تناول العلف الأخضر.

جدول (37) نشاط فيتامين A وبيتا كاروتين في فصلي الشتاء والصيف.

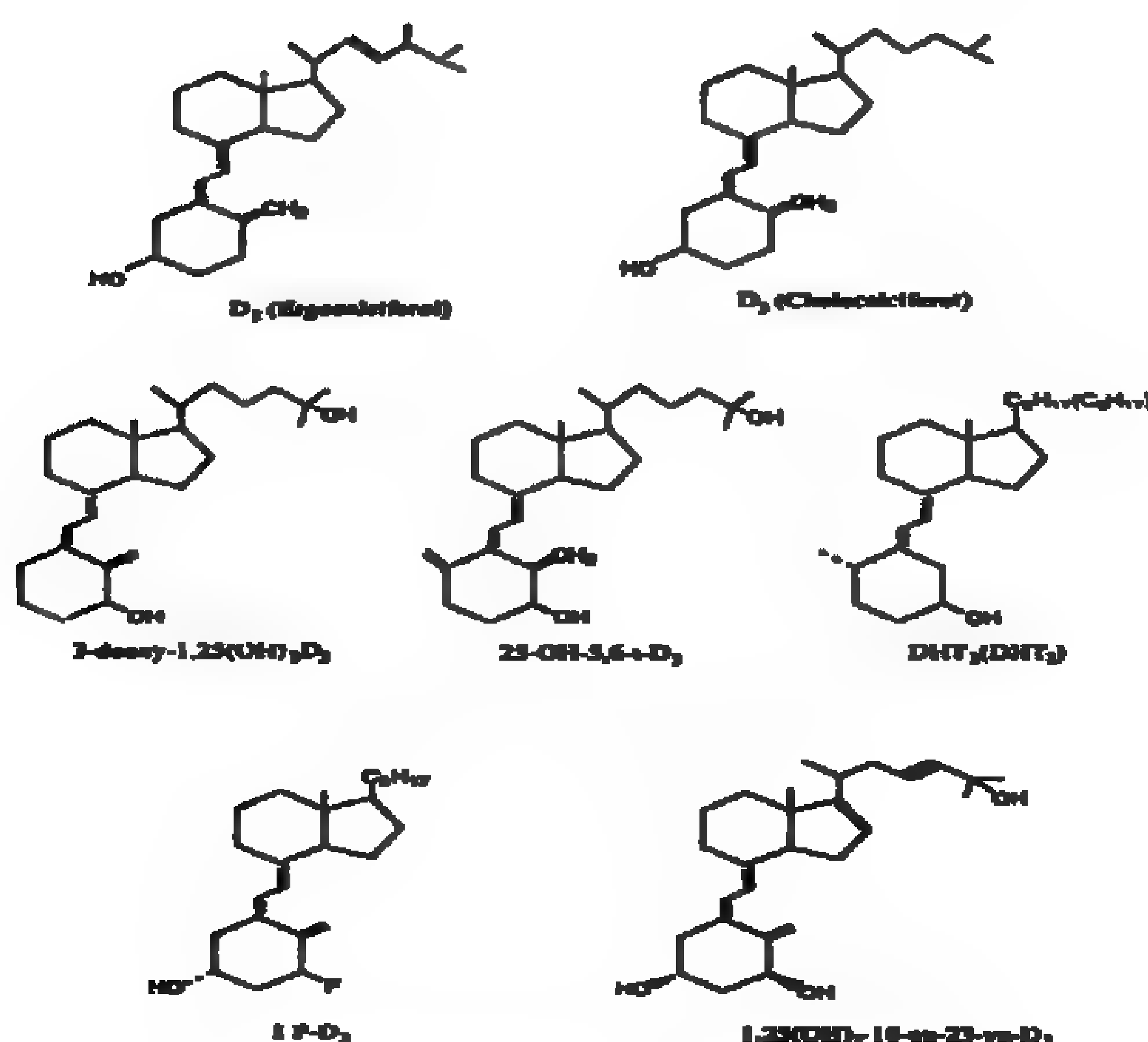
	SUMMER	WINTER
Retinol (ul\l)	619-649	265 – 412
B-carotene ul\l	315-1143	105 – 266
Retinol \ B-carotene ratio	2–0.6	4 – 11
Conversion %	20.3 – 46-8	11.4 – 33.4

فيتامين D: يحدث في الحليب بشكل فيتامين D_3 , cholecalciferol الذي يتكون من الستيرويد 7-dehydrocholesterol بواسطة الجلد عندما يتعرض لاشعة الشمس حيث يحصل تحويل ضوئي هذا المولد الى pre-vitamin D_3 والذي يتحول ضوئيا الى tachysterol, lumisterol او يطرأ عليه تناظر مما يتحول الى D_3 ويحصل التحويل بدرجة حرارة الجسم خلال 28 ساعة لتكوين 50% من pre-vitamin D_3 ثم الى D_3 ويحدث تحويل مولد الفيتامين الى الفيتامين خلال عدة ايام حيث يخزن في الانسجة الدهنية المختلفة في الجسم ويمكن حدوث اضافة هيدروكسيل الى الفيتامين ليصبح فعال بواسطة 25-hydroxlase الذي يحوله الى 25-hydroxy cholecalciferol{25-(OH)-D_3} والذي يتحول الى 1,25-dihydroxy-cholecalciferol{1,25-(OH)-D_3) بواسطة انزيم 1-hydroxlase في الكلى او اضافة هيدروكسيل الى 25-(OH)-D_3 في الموقع 24 لتكوين 24,25-dihydroxycholecalciferol{24,25$(OH)_2$-D_3} ويمكن حدوث ما لا يقل عن 37 مركب من الفيتامين الا ان اكثرها اهمية من الناحية الحيوية هي:- 3, 25$(OH)_2$-D_3 1,25$(OH)_2$-D_3؛ 24,25$(OH)_2$-D_3 الا ان اكثرها اهمية فسيولوجية هو 1,25$(OH)_2$-D_3 بينما Vitamin-D_2(ergocalciferol) الذي يتكون بواسطة التحويل الضوئي للاركوستيرول(الشكل-5) وهو الستيرول الموجود في بعض الفطريات والخمائر والذي يختلف عن الكولسترول في امتلاكة مجموعة مثيل اضافية في الموقع 24 واصرة

مزدوجة اضافية بين ذرات الكربون 22 و 23 ويستفاد منه كعامل علاجي وينتقل الفيتامين الى الكبد خلال الدورة الدموية من خلال ارتباطه مع بروتينات خاصة إلا أن الجزء الرئيسي منه بشكل D_3-sulphate بالإضافة إلى 25-hydroxycholecalciferol وجد مؤخرا بأن الفيتامين D لا يوجد بشكل ذائب في الدهن فقط بل أيضا بشكل ذائب في الماء وبتركيز اكثر من الذائب في الدهن، تركيز D_3-sulphate حوالي 3.4 ميكروغرام \ لتر. محتوى فيتامين D لا يتاثر بواسطة التغذية لان الجسم له القابلية لتكوين هذا الفيتامين من D -hydrocholesterol تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية وهذا السبب في زيادة محتوى فيتامين D إلى 2.8 ميكروغرام\لتر في فصل الصيف وخاصة في المناطق الجبلية، الشكل الفعال ضوئيا من فيتامينD في حليب الام هو 25-hydroxy D_3 ويقدر 75% من نشاط فيتامين D_2 بينما D_3 يكون المتبقي.

فيتامين E أو التوكوفيرولات: 57% من فيتامين E في حليب الام و 95% في حليب الأبقار هو ألفا- توكوفيرول وهو ذات نشاط عالي بينما لمتبقي هو كاما، بيتا وسكما توكوفيرولات الذي توجد بكميات قليلة جدا حيث يزداد تركيز الفيتامين في فصل الصيف مقارنة مع فصل الشتاء كما أن محتوى الفيتامين في اللبأ يكون اكثر من الحليب الاعتيادي وهناك عدة أشكال من فيتامين E في الحليب (الشكل-6)

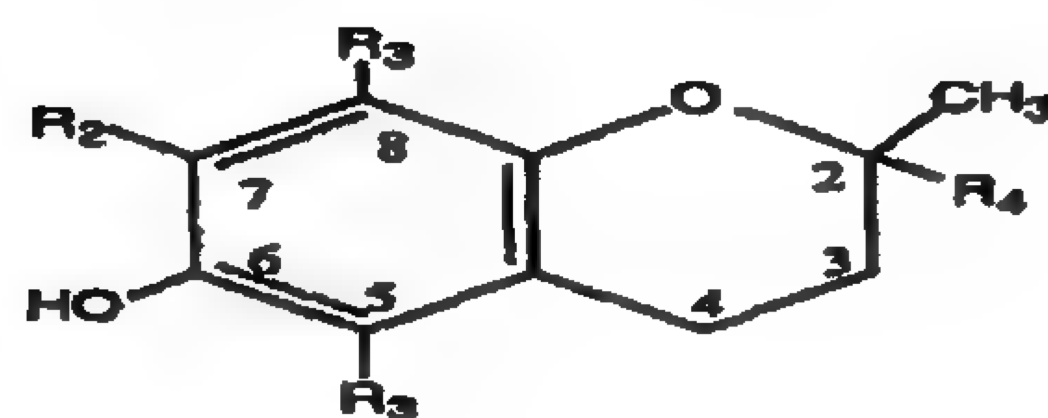
فيتامين K: يكون محتوى الفيتامين في حليب الام والأبقار منخفض مقارنة إلى الفيتامينات الأخرى(جدول- 36) وهو يلعب دوراً مهماً في التغذية والتكاثر وهناك شكلين من الفيتامين في الحليب هما K_2,K_1.



الشكل (5) اشكال الفيتامين.

التخليق الحيوي للأحماض الدهنية في دهن الحليب

هناك مصدرين للاحماض الدهنية في دهن الحليب هي التخليق الحيوي في الغدة اللبنية وأخذها من الدورة الدموية ويختلف التركيب الكيمياوي للاحماض الدهنية من المصدرين، ففي حليب الابقار تنتج الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من كربون 4 الىكربون 16 بينما تكون نسبة كربون 16 من الدم وفي غير المجترات، فأن كلوكوز الدم هو المولد الاساسي للاحماض الدهنية في دهن الحليب لأن الكلوكوز يتحول الى خلات نشطةacetyl -CoA في الغدة اللبنية بينما في المجترات فأن الخلات وبيتا– هيدروكسي بيوتريت تنتج بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش وتنتقل الى الدم



$R_1R_2R_3 = CH_3$ or H

$R_4 = CH_2(CH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH2)_3H$ (Tocols)

or

$CH_2(CH_2CH = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} — CH_2)_3H$ (Tocotrienols)

α-Tocol or Tocotrienol have $R_1,R_2,R_3 = CH_3$

β-Tocol or Tocotrienol have $R_1,R_3 = CH_3$; R = H

γ-Tocol or Tocotrienol have $R_2,R_3 = CH_3$; R_1 = H

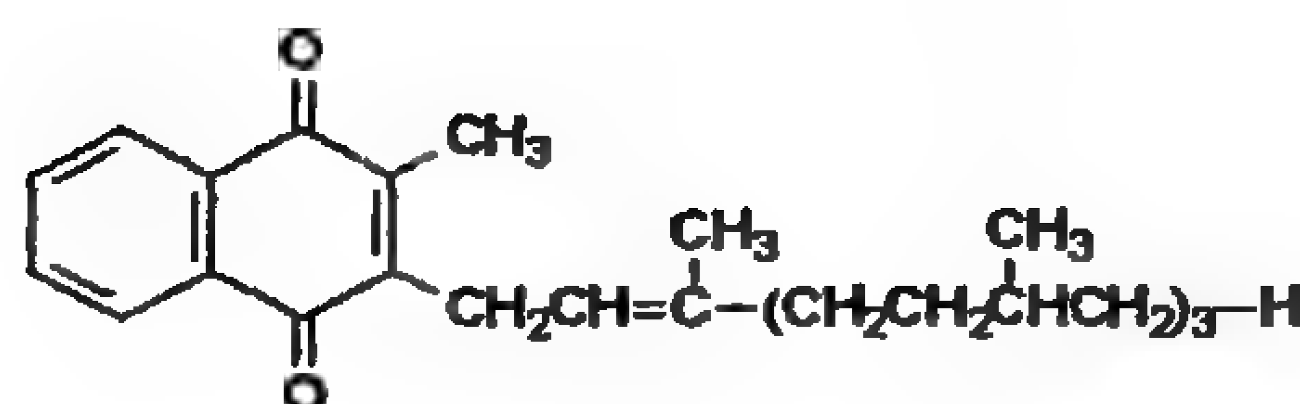
δ-Tocol or Tocotrienol have $R_3 = CH_3$; R_1R_2 = H

ε-Tocol or Tocotrienol have $R_1 = CH_3$; R_2,R_3 = H

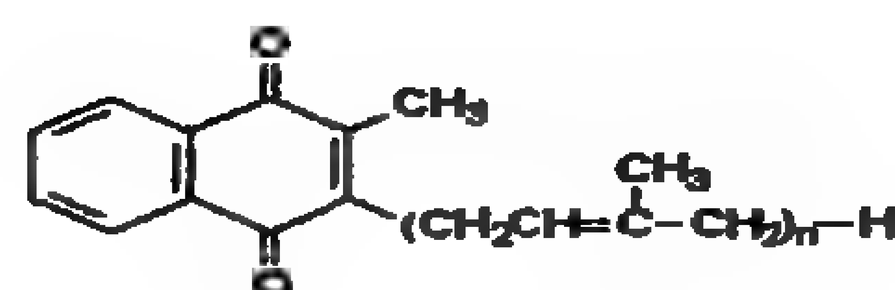
ζ-Tocol or Tocotrienol have $R_1,R_2 = CH_3$; R_3 = H

η-Tocol or Tocotrienol have $R_2 = CH_3$; R_1,R_3 = H

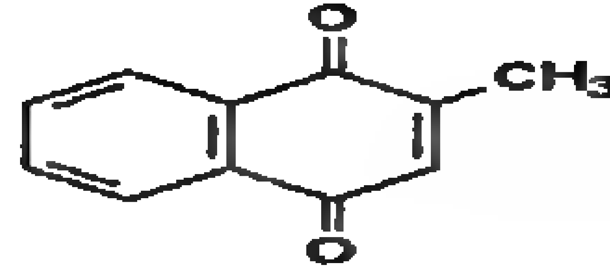
الشكل(6) اشكال الفيتامين



vitamin K_1



vitamin K_2



vitamin K3

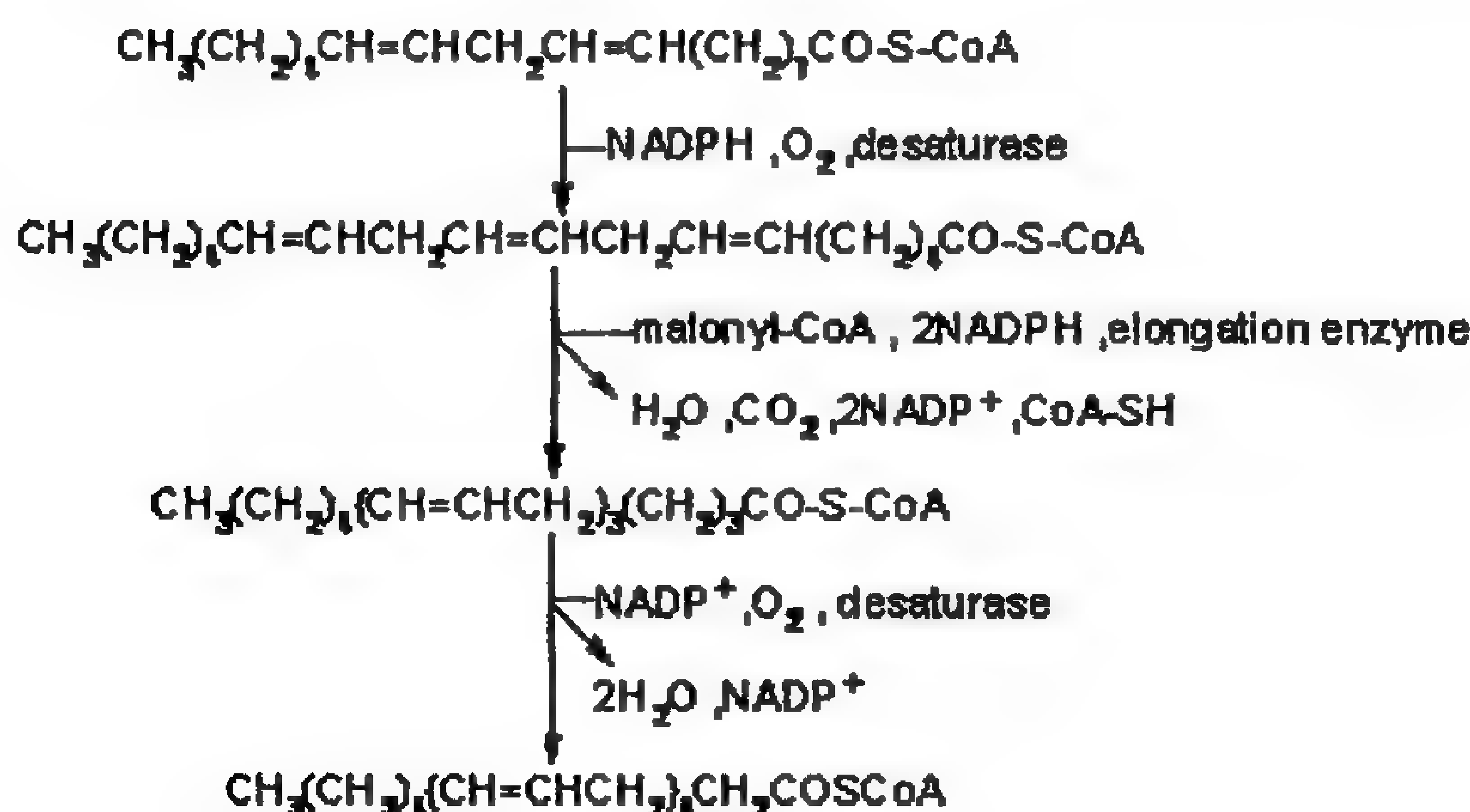
الشكل (6) اشكال فيتامين K

وتملك الانسجة الدهنية للمجترات كمية قليلة من انزيم ATP-citrate lyase الضروري لتخليق الدهن من الكلوكوز ويكون سكر الدم منخفض في المجترات والذي تستفاد منه في تخليق سكر اللاكتوز والفروقات في مولدات الاحماض الدهنية ينعكس في فروقات في مستويات الاحماض الدهنية بين السلالات وتناول الاعلاف الخشنة يسبب انخفاض في عملية تخليق دهن الحليب بسبب انخفاض مستويات الخلات وبيتا هيدروكسي بيوتريت وفي كل الأجناس، فأن المولد الأساسي لتخليق الأحماض الدهنية هو الخلات النشطة المشتقة من الكلوكوز في الحيوانات غير المجترة ومن الخلات في الحيوانات المجترة أو من أكسدة بيتا – هيدروكسي بيوتريت، فأن الخلات النشطة يحصل تحويلها في السايتوبلازم إلى malonyl-CoA فإن المالونيل النشط بوجود acetyl-CoA carboxylase ويتم تجهيز البيكربونات المختزلة كمصدر لثاني اوكسيد الكربون مما يخفض ذلك من تخليق الأحماض الدهنية ويتم اختزال بعض بيتا-هيدروكسي بيوتريت إلى بيوتريت ويتم دمجة مباشرة إلى دهن الحليب مما يسبب ذلك من ارتفاع محتوى الحامض في دهن الحليب في المجترات وفي غير المجترات، فأن المالونيل النشط يرتبط مع acyl carrier protein أو ما يسمى ACP الذي تكون جزء من معقد الإنزيم الذي يقع في السايتوبلازم وتحدث جميع الخطوات في تخليق الأحماض الدهنية بالارتباط مع معقد الإنزيم مما يؤدي ذلك إلى استطالة الحامض الدهني ذرتي كربون لكل دورة ويتم الحصول على NADPH اللازم للتفاعلات اعلاة من خلال أيض الكلوكوز -6- فوسفيت عن طريق مسلك السكر الخماسي، ففي المجترات، فان بيتا هيدروكسي بيوتريت يظهر كاربع ذرات كربون طرفية للسلاسل القصيرة والطويلة للاحماض الدهنية وتخليق الاحماض الدهنية عن طريق مسلك المالونيل لا يتعدى تكوين حامض البالمتيك وتحتوي الانسجة اللبنية thioacylase الذي له القدرة على تحرير اسيل الحامض الدهني من حامل البروتين في أي مرحلة بين ذرة الكربون الرابعة والسادسة عشر وهناك فروقات داخلية بين الاجناس في نشاط انزيم thioacylase المسؤولة عن الفروقات في توزيع الاحماض الدهنية، مسلك المالونيل النشط يشكل 100% من C14:0 C12:0, C10:0 وحوالي 50% من C16:0 في دهن حليب المجترات بينما تخليق C8:0, C6:0, C4:0 من بيتا – هيدروكسي بيوتريت والخلات النشطة بصورة

رئيسية عن طريق المسالك الأخرى لا تتضمن مالونيل نشط ولا يحدث تخليق الاحماض الدهنية عن طريق مسلك مالونيل نشط بعد تكوين حامض البالمتيك وتحتوي انسجة العدة اللبنية انزيم thioacylase الذي له القدرة على تحرير اسيل الحامض الدهني من ناقل البروتين في أي مرحلة بينC4:0و C16:0، واختلاف نشاط الانزيم بين الاجناس المختلفة يؤدي الى اخلافات في مستويات الاحماض الدهنية في دهن الحليب ويكون المالونيل النشط مسؤول عن 100% من الاحماض الدهنية من C14:0 , C12:0, C10 وحوالي 50% من الحامض الدهني C16:0 في دهن حليب المجترات بينما تخليق C6:0,C8:0, C4:0 من بيتا هيدروكسي بيوتريت والخلات عن طريق مسلكين لاعلاقة لها بالمالونيل النشط وفي الغدد اللبنية وخاصة C18:0, C18:2 الذي يتشتق بنسبة 100% من لبيدات الدم وC16:0 بنسبة 50% مشتقة من لبيدات الدم مثل الكانكليوسيدات والكلسيريدات الثلاثية الحرة والأحماض الدهنية الحرة واسترات الكولسترول ويحصل تحلل لبيدات الدم بواسطةlipoprotein lipase الذي يوجد في الأوعية الدموية، فأن الكلسيريدات الأحادية والأحماض الدهنية الحرة وبعض الكلسيرول المنتج يتم نقلها عبر غشاء الخلية ويعاد دمجها إلى الكلسيريدات الثلاثية داخل الخلايا اللبنية وتوجد اللبيدات في الدم بشكل جزيئات بروتينات دهنية، الوظيفة الأساسية هي نقل اللبيدات من وإلى الأنسجة والأعضاء المختلفة في الجسم.

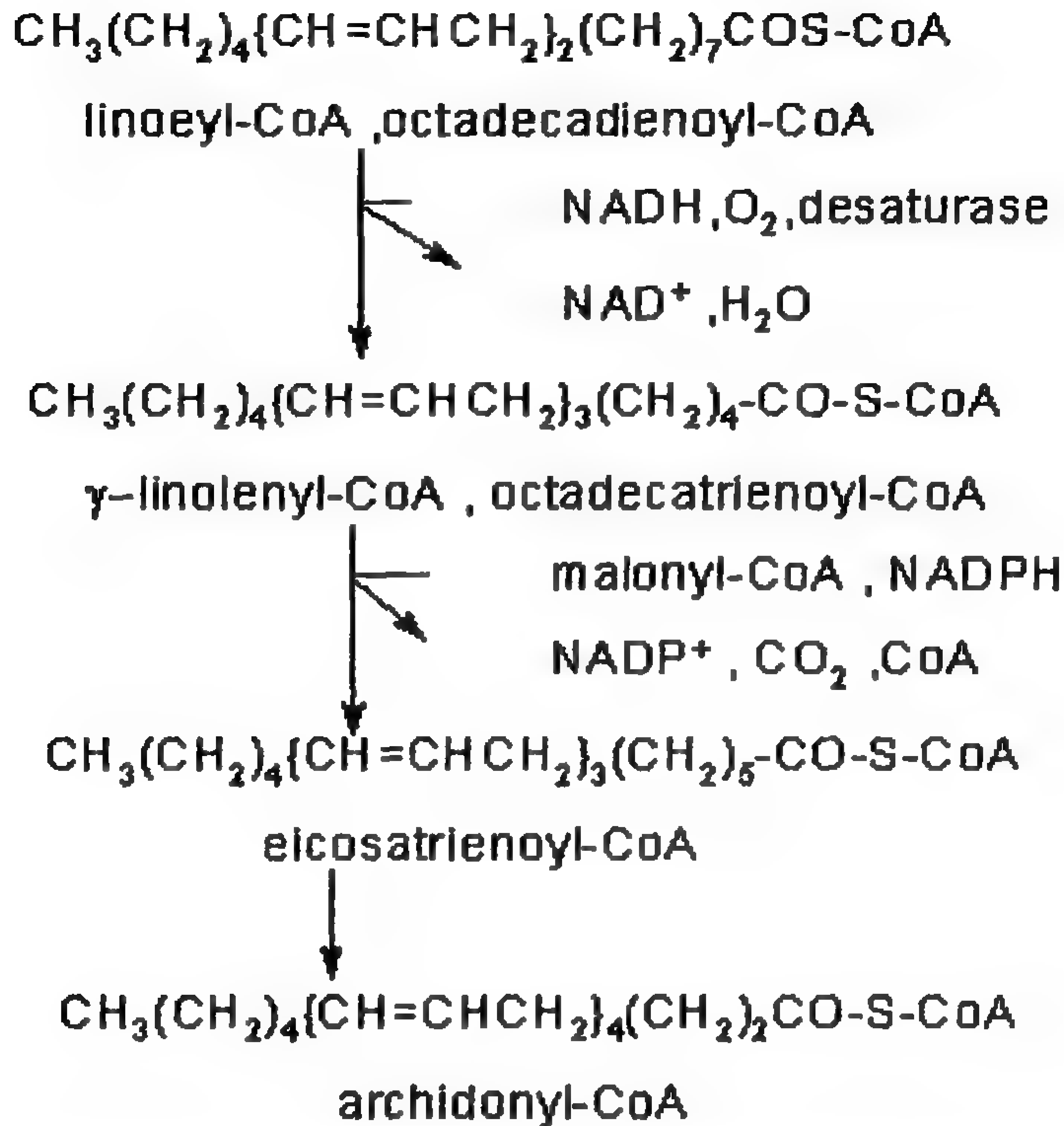
وتلعب البروتينات الدهنية في الدم دوراً مهماً في صحة الإنسان كالسمنةobesity وامراض القلب وتصنف البروتينات الدهنية إلى أربع مجاميع على أساس الكثافة مثل الكايلوميكرونات، البروتينات الدهنية ذات كثافة منخفضة جدا وبروتينات دهنية ذات كثافة منخفضة وبروتينات دهنية ذات كثافة عالية الذي تحتوي 98، 90، 77، 45% من اللبيدات الكلية على التوالي، البروتينات الدهنية وخاصة الكايلوميكرون تكون موجودة بتركيز مرتفع في الدم بعد تناول الغذاء وخاصة بعد تناول وجبة غنية بالدهن مما مصل الدم مظهر حليبي وهي مرتفعة خلال أو بعد الشد المسمىRacing driver syndrome ويتكون الكايلوميكرون في المخاط المعوي ويفرز إلى اللمف Lymph ويدخل الدم عن طريق قناة thoracic، البروتينات الدهنية ذات الكثافة المنخفضة جدا تخلق في المخاط المعوي والكبد أما البروتينات الدهنية منخفضة الكثافةLow density lipoprotein(LDL) تتكون في مواقع مختلفة منها الغدد اللبنية بواسطة إزالة الكلسيريدات من البروتينات الدهنية منخضة الكثافة جدا، حوالي50% من C16:0 و10% من C18:2, C18:0,C18:1 تشتق من لبيدات الدم وحوالي 50% من الأحماض

الدهنية الكلية في دهن حليب الحيوانات المجترة مصدرها الدم عن طريق الغـذاء أو الأعضاء الأخرى وفي مايتوكوندريا الكبد، فأن حامض البالمتيك واستراته النشطة تتم استطالته بواسطة إضافة خلات نشطة، فأن إنزيم الميكروسومال الكبدي له القدرة على استطالة الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة بواسطة إضافة الخلات النشطة أو إلى مالونيل نشط (شكل-7)، الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية C18:1 والباميتوليك C16:1 تشتق من لبيدات الدم إلا إن حوالي 30% من تلك الأحماض الدهنية تنتج بواسطة إنزيمات الميكروسومال في الشبكة الاندوبلازمية في الخلايا الإفرازية اللبنية عن طريق عدم تشبع حامض الستياريك والبالمتيك على التوالي، الأحماض الدهنية غير المشبعة قصيرة السلسلة من C14:1 إلى C10:1 تنتج بواسطة نفس الإنزيم، الحامض الدهني C18:2 و C18:3 لا يمكن تخليقها بواسطة اللبائن لذلك يجب تجهيزها بواسطة الغذاء ولذلك تسمى الأحماض الدهنية الأساسية وهي أحماض دهنية متعددة الأواصر المزدوجة الذي تتم استطالتها أو عدم تشعبها بواسطة آلية تشبة الستياريك إلى الاوليك (الشكل-8) وتنتج الأحماض الهيدروكسيلية بواسطة أكسدة سكما للأحماض الدهنية والأحماض الكيتونية الناتجة عن التخليق غير الكامل للأحماض الدهنية أو عن طريق أكسدة بيتا.



الشكل(7) استطالة وعدم تشبع الأحماض الدهنية في الغدة اللبنية، يستنتج من ذلك، بأن هناك مصدرين أساسيين لتركيب الأحماض الدهنية لدهن الحليب هما التركيب في الغدد اللبنية من الخلات أو بيتا هيدروكسي بيوتريت المنتجة بواسطة بكتريا الكرش حيث تنتج أحماض دهنية قصيرة السلسلة ومتوسطة السلسلة من كربون 4 لغاية 14 وجزء من كربون 16 أو تأتي من مجرى الدم أي من الدورة الدموية، حيث أن جزء من كربون 16 وكل

الأحماض الدهنية مع طول سلسلة كربون 18 ذرة كربون مصدرها الدورة الدموية، حيث تنتقل من الغذاء إلى الغدة اللبنية عن طريق الدورة الدموية واللمف بشكل كلسيريدات ثلاثية وأحماض دهنية حرة.



الشكل(8) استطالة وعدم تشبع الأحماض الدهنية في الغدد اللبنية.

نشاط الكرش: يحصل تكوين الأحماض الدهنية من اللبيدات الموجودة في غذاء الحيوانات أو يتكون بفعل نشاط البكتريا الموجودة في الكرش على الجزء غير الدهني في الغذاء، الأحماض الدهنية الموجودة في العلف الأخضر هي من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة الذي تحتوي نسبة عالية من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع قبل ترك الكرش يطرأ على الكلسيريدات الثلاثية تحليل لتكوين الأحماض الدهنية الحرة، النشاط الميكروبي يسبب إضافة هيدروجين للأحماض الدهنية غير المشبعة لتكوين أحماض دهنية مشبعة كليا أو جزئيا، فأن إضافة الهيدروجين يسبب إعادة ترتيب للاصرة المزدوجة شكليا وموقعيا، التخمر الميكروبي للسكريات في المعدة ينتج نسبة عالية من حامض الخليك مع نسبة قليلة من الأحماض الدهنية الطيارة الأخرى وقد وجدت النسب المئوية التالية في معدة

الأغنام هي 81% حامض الخليك، 13% حامض بروبيونيك،4,3% حامض البيوتريك،0,5% حامض الفاليريك، 0,6% حامض ايزوبيوتريك،0,3% حامض ايزوفاليريك و 0,3% مثيل حامض البيوتريك.

نشاط الأحياء المجهرية: الأحياء المجهرية الموجودة في الكرش تسبب هدرجة الأحماض الدهنية غير المشبعة مما تكون أحماض دهنية مشبعة كليا أو جزئيا، عملية الهدرجة تسبب إعادة ترتيب الأواصر المزدوجة، إن عددا من سلالات البكتريا تحتاج أحماض دهنية طيارة متفرعة السلسلة لنموها، فأن تلك الأحماض الدهنية يستفاد منها في تكوين الأحماض الدهنية متفرعة السلسلة والالديهايدية المتفرعة السلسلة لذلك فان نسبة من الأحماض الدهنية في دهن الحليب تتولد في الكرش بفعل نشاط بكتريا الكرش لتكوين أحماض دهنية طويلة السلسلة.

الدورة الدموية: تتأكسد الأحماض الدهنية طويلة السلسلة في الكبد إلى بيتا – هيدروكسي بيوتريك أو يمكن أن تخزن في جسم الحيوان الذي تتحرر إلى الدورة الدموية، الأحماض الدهنية الطيارة في الكرش تمر مباشرة إلى الدم ثم تنتقل بشكل أحماض دهنية حرة إلى الغدد اللبنية وكميات كبيرة من حامض الخليك تصل الغدة اللبنية الذي يتم نزعها من الدم بواسطة الغدد اللبنية، حامض البيوتريك يتأكسد جزئيا إلى بيتا–هيدروكسي بيوتريك والبروبيونيك في الكبد مما تجعل تكوين استرات للأحماض الدهنية مع الفوسفولبيدات والكولسترول الذي تنتقل إلى الدم ومنه إلى الغدة اللبنية بشكل معقدات بروتين – دهن بينما طويلة السلسلة ومن غير المؤسترة تنتقل مع الألبومين.

نشاط الغدة اللبنية: يحصل تركيب الأحماض الدهنية لدهن الحليب بعد نقلها من الدم عن طريق الدورة الدموية إلى الغدد اللبنية ويعتقد بأن المصدر الأساسي للأحماض الدهنية طويلة السلسلة في دهن الحليب هو الكلسيريدات الثلاثية الموجودة في الدم بينما الأحماض الدهنية غير المؤسترة مصدرها البيومين الدم أي أن دهن الحليب يكون مشتق من دهن الدم أما الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة تتكون بواسطة أكسدة الأحماض الدهنية الموجودة في الكلسيريدات الثلاثية.

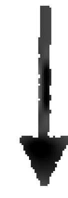
التخليق الحيوي للاحماض الدهنية في الغدة اللبنية: المصدر الرئيسي للاحماض الدهنية في الغدة اللبنية هو الكربون بشكل خلات نشطة وتوفر كميات كبيرة من المكافئلت الاختزالية بشكل NADPH الفروقات الاساسية بين المجترات وغير المجترات من الطواهر

المهمة في التخليق الحيوي للاحماض الدهنية من الخلات والكلوكوز وهي من المصادر البديلة للكربون في التخليق الحيوي للاحماض الدهنية حيث تستفاد الانسجة اللبنية من الخلات وليس الكلوكوز لتخليق الاحماض الدهنية بينما يمثل الكلوكوز مصدر الكربون الرئيسي لتخليق الاحماض الدهنية في الانسجة اللبنية للحيوانات غير المجترة، ويمكن الاستفادة من خلات الدم اكثر من الكلوكوز بواسطة المجترات كمصدر للكربون في عملية lipogenesis ففي المجترات يحصل امتصاص كميات قليلة أو لا يمتص الكلوكوز من الامعاء الدقيقة مع ان كميات كبيرة من الخلات، البروبيونيت والبيوتريت تنتج بواسطة التخمر للكربوهيدرات الغذائية في الكرش الذي تمتص بواسطة الجدار الكرش ومن هذه المركبات هو الخلات فقط الذي يكون متوفر كطاقة أو مصدر كربوني للتخليق الحيوي مع ان بيتا هيدروكسي بيوتريت متكون من البيوتريت.

أ. مسالك التفاعل: آلية التخليق للاحماض الدهنية في الغدة اللبنية يشابه تلك المسالك في الانسجة الاخرى والتفاعل الكلي لتخليق حامض البالمتيك من الخلات النشطة هي:



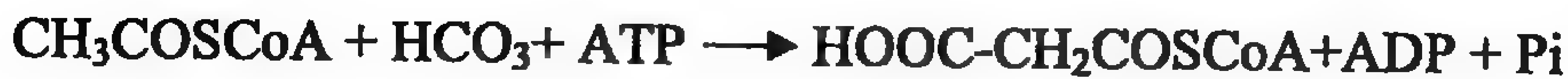
$$8CH_3COSCoA+7ATP+14NADPH+14H^+$$





$$CH_3(CH_2)_{14}COOH +7ADP+7P+8CoASH + 6H_2O$$

حامض البالمتيك من المنتجات الاولية في كل الانسجة الا ان كميات قليلة من C14:0وC18:0 يمكن انتاجها مع ان الانسجة اللبنية للعديد من الحيوانات مناسبة في تخليق الاحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي بواسطة نفس التفاعل الاساسي والمادة الاساس في تخليق الاحماض الدهنية هو اضافة كاربوكسيل الى الخلات النشطة الى مالونيل نشط الذي يحفز بواسطة انزيم acetyl –CoA carboxylase.



$$CH_3COSCoA + HCO_3 + ATP \longrightarrow HOOC\text{-}CH_2COSCoA+ADP + Pi$$

يستفاد من المالونيل النشط في استطالة السلسلة في سلسلة من التفاعلات الذي تحفز بواسطة انزيمات متعددة الوظيفة يشار له fatty acid synthetase



$CH_3COSCoA + 7\ HOOC\text{-}CH_2COSCoA + 14\ NADPH + 14\ H^+$



$\downarrow$



$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 7CO_2 + 14NADP^+ + 8CoASH + ADSP + Pi$

حيث ان المالونيل النشط هو مركب وسطي في تخليق الاحماض الدهنية حيث ان ذرتي كربون في نهاية الطرف المثيلي من سلسلة الحامض الدهن المشتقة من الخلات النشطة بينما المتبقي مشتق من الخلات النشطة عن طريق المالونيل النشط، السلاسل الببتيدية المتعددة تحتوي كل المراكز التحفيزية السبعة اللازمة لتخليق الاحماض الدهنيــــة والذي تحتوي 4^--phosphopantetheine الذي يربط مجموعة تكون صفة اساسية لانزيمات تخليق الاحماض الدهنية synthetases ويتم تنشيط تخليق الاحماض الدهنية بواسطة نقل مجاميع الخلات والمالونيل في تفاعلات نقل الاسيل الى مواقع خالية من الثايول (مواقع التحميل) على السلسلة الببتيدية فأنه يتم نقل مجموعة الخلات من موقع التحميل (مجموعة الهيدروكسيل للحامض الاميني السيرين او التريونين عن طريق pantetheine -SH الى cysteine -SH في انزيم β-ketosynthetase بينما يتم نقل مجموعة المالونيل من موقع التحميل (مجموعة الهيدروكسيل في السيرين) الى pantetheine–SH، التكثيف بين مجموعة الخلات والمالونيل يتبعها تحفيز بواسطة انزيم β-ketoacyl synthetase لتكويـــن acetoacetyl وهذا هو النقل التحفيزي المفقود من انزيم fatty acid synthetase في الخمائر مما يسبب نقد 4^--phosphopantetheine.

ب. **التخليق الحيوي للاحماض الدهنية منخفضة ومتوسطة الوزن الجزيئي:** عند وجود 4 الى 14 ذرة كربون بالاضافة الى 16 ذرو كربون كما في الانسجة الاخرى والانسجة للغدد اللبنية للعديد من المجترات مثل الفأر والارنب الذي يحتوي انزيم non-thioesterase الذائب الذي يكون مسؤول عن نهاية التفاعلات الطرفية لتخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة لذرات الكربون من 8 – 12 وهذا الانزيم يكون فعال تجاه استرات pantetheine في decanoateوتداخل انزيم thioesterase مع انزيم fatty acid synthetase الذي يحفز تحرير احماض دهنية قصيرة السلسلة من الانزيمات المتعددة وهناك علاقة بين وجود انزيم thioesterase الذائب والقابلية لتخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة ويمكن عزل الانزيم الذائب من الفأر، الجرذي والارنب وليس من خنزير غينيا وهذا

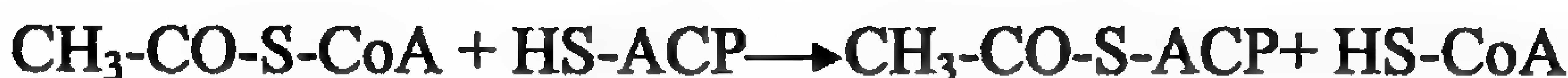
الانزيم لا يوجد في الانسجة الاخرى كالارنب، ففي المجترات فأن تخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة من 6 الى 17 ذرة كربون الذي لا تعتمد على انزيم thioesterase في السايتوسول، انزيم fatty acid synthetase له القدرة على تخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة ويتضمن انزيم التحميل transacylase في انهاء تخليق الاحماض الدهنية لانتاج احماض دهنية متوسطة السلسلة.

ج. **مصادر الكربون والعوامل المختزلة reductant**: هناك فروقات في مجال الاستفادة من الكلوكوز والخلات لتخليق الاحماض الدهنية lipogenesis بواسطة المجترات وغير المجترات وهذه الفروقات الاساسية في النشاط والموقع الخلوي للانزيمات ويحصل امتصاص الكلوكوز بواسطة الغدة اللبنية ثم ايضه الى حامض البيروفيت عن طريق مسلك امبيدين – مايرهوف للسكريات السداسية احادية الفوسفيت في السايتوسول والخلات النشطة للمايتوكوندريا المنتجة بواسطة ازالة الكربوكسيل التاكسدية لحامض البيروفيت الذي تنتشر الى المايتوكوندريا، الاستفادة من الخلات النشطة للتخليق الحيوي للاحماض الدهنية الذي تحدث في السايتوسول، الاغشية المايتوكوندرية تملك نفاذية منخفضة جدا للخلات النشطة، الخلات النشطة في المايتوكوندريا المشتقة من الكلوكوز الى السايتوسول بطيئة جدا مما يسبب ذلك خفض سرعة تخليق الاحماض الدهنية من الكلوكوز ويتضمن مسلك تشقق السترات هو تخليق السترات من الخلات النشطة واوكزالو الخلات بواسطة انزيمات المايتوكوندريا أي انزيم تخليق السترات citrate synthetase ونقل السترات الى السايتوسول ومن تشقق السترات الى خلات نشطة واوكزالوالخلات بواسطة انزيمATP-citrate lyase الاغشية المايتوكوندرية غير نفاذه لاوكزالوالخلات ونقل السترات (دورة تشقق السترات) الكاملة بواسطة اختزال اوكزالوالخلات الى ماليت بواسطة NAD-malate dehydrogenase فالازالة للكربوكسيل التاكسدية للماليت الى بيروفيت ومن ثم دخول البيروفيت الى المايتوكوندريا.

تخليق الأحماض الدهنية المشبعة: يحدث تخليق الأحماض الدهنية من الخلات النشطة في المايتوكوندريا أو السايتوبلازم ويحصل تكوين الخلات النشطة في المايتوكوندريا بواسطة نزع كربوكسيل من البيروفيت ويتم انتقال مجموعة الخلات إلى كارنتينcarnitine لتكوين كارنتين الخلات acetyl carnitine الذي ينتقل من المايتوكوندريا إلى السايتوبلازم بالإضافة إلى السترات المتكونة في المايتوكوندريا من الخلات النشطة، فأن

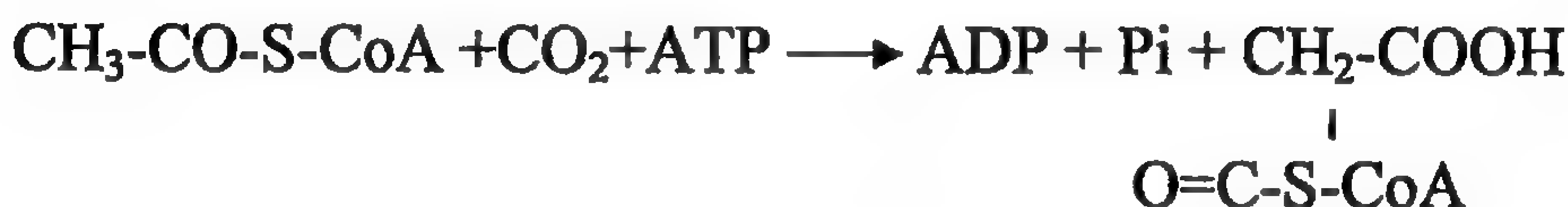
أوكزالو الخلات oxaloacetate يمكن نقلها من المايتوكوندريا إلى السايتوبلازم الذي تتحول إلى خلات نشطة بواسطة ATP-citrate lyase.

Citrate + ATP + CoA ⟶ acetyl-CoA +ADP+Pi + oxaloacetate مجموعة السلفاهيدريل تعمل لتنظيم لارتباط مشتقات الأسيل acylحيث يحصل ارتباط الخلات النشطة مع السلفاهيدريل في ACP بوجود ACP-acyl transferase.

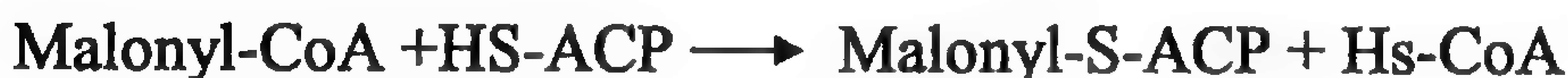


CH_3-CO-S-CoA + HS-ACP ⟶ CH_3-CO-S-ACP+ HS-CoA

فالخطوة الأساسية في تركيب الأحماض الدهنية هي إضافة كربوكسيل إلى الخلات النشطة لتكوين مالونيل نشط بوجود إنزيم acetyl-CoA-carboxylase.



CH_3-CO-S-CoA +CO_2+ATP ⟶ ADP + Pi + CH_2-COOH
                                                  |
                                        O=C-S-CoA

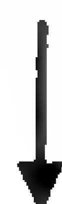


Malonyl-CoA +HS-ACP ⟶ Malonyl-S-ACP + Hs-CoA

يحدث التفاعل بوجود إنزيم malonyl transferase حيث ترتبط مجموعة المالونيل إلى ACP ومجموعة الخلات ترتبط إلى مجموعة السلفاهيدريل في β-ketoacyl-ACP synthetase حيث يحصل انتقال مجموعة ACP–malonyl مع إزالة malonyl carboxyl بشكل ثاني اوكسيد الكربون



CH_3COSCoA+Malonyl-S-ACP



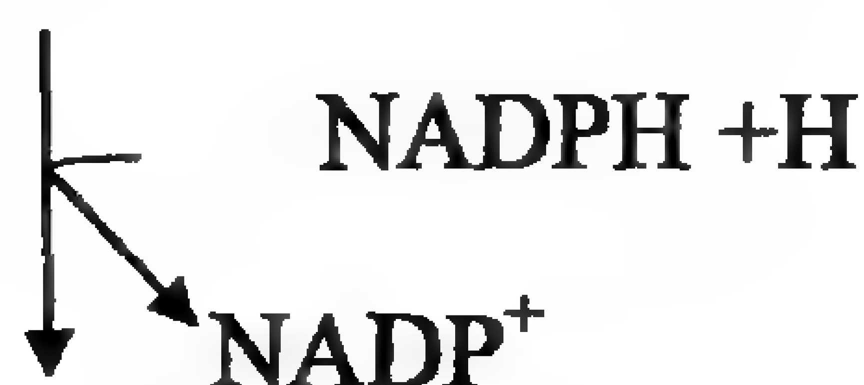
↓



acetoacetyl-S-ACP +CO_2+HSCoA

حيث يختزل acetoacetyl-S-ACP لتكوين β-hydroxy butyryl-S-ACP بوجود إنزيم β-ketoacyl-ACP-reductase.







عند نزع جزيئة ماء من β-hydroxy butyryl-S-ACP يكون الشكل ألفا أو بيتا من crotenyl-S-ACP بوجود إنزيم enoyl ACP-hydratase.

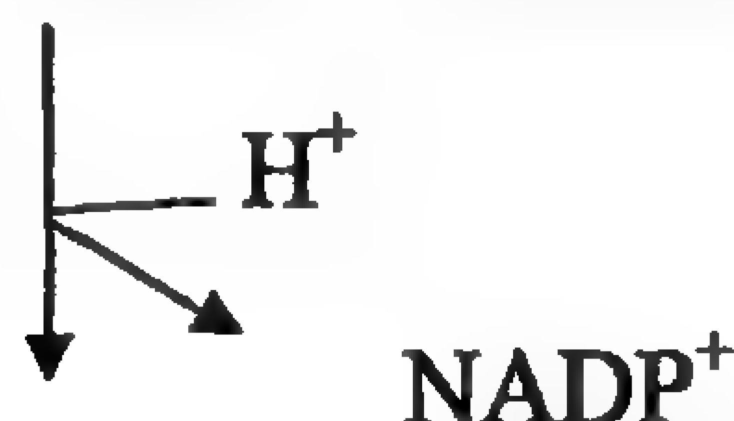






حيث يختزل crotenyl-S-0ACP إلى butyryl-S-ACP بواسطة NADPH بوجود إنزيم enoyl-ACP-reductase.







هذه العملية تؤدي إلى تكوين حامض البالمتيك حيث أن الناتج النهائي هو palmyloyl-ACP الذي يمكن إن يكون حامض البالمتيك بوجود thioesterase، عند دخول الكلوكوز إلى الكبد تطرأ عليه عملية انحلال السكر glycolysis الذي تؤدي إلى تكوين اثنان من ATP لكل جزيئتين من البيروفيت مع اثنان من NADH لكل جزيئة كلوكوز تتحول إلى اثنان من البيروفيت لكل جزيئة كلوكوز في حالة مسلك فوسفيت السكر الخماسي أو تجهيز اثنان من NADPH لكل جزيئة كلوكوز لتكوين حامض البالمتيك يحتاج إلى ثماني جزيئات من الخلات النشطة وسبع من ATP و12 من NADPH.



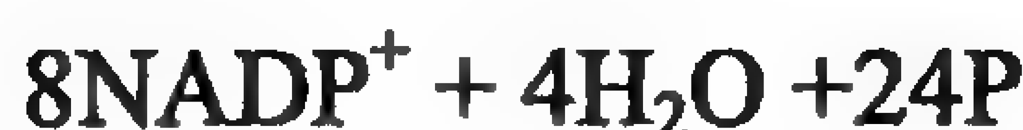
$$4\ glucose \longrightarrow 8\ pyruvate + 8ATP + 8\ NADPH + 8H^+$$





$$8\ acetyl\text{-}CoA + 8CO_2 + 8\ NADPH + 8H^+$$





$$8NADP^+ + 4H_2O + 24P$$

لتكوين ثماني جزيئات من الخلات النشطة يجب إنتاج 2 3 جزيئة من ATP وهي كمية كافية من الطاقة لتركيب الحامض الدهني ويتم تكوين الحامض الدهني إما في السايتوبلازم أو المايتوكوندريا فإن مصدر ذرات الكربون اللازمة لتخليق الأحماض الدهنية هو الخلات النشطة الموجودة في السايتوبلازم والذي يتكون في المايتوكوندريا والذي يتم بمرحلتين هما نزع ثاني اوكسيد الكربون التاكسدية للبيرونيت وأكسدة الأحماض الدهنية في الوضع بيتا، إن جزيئه الخلات النشطة الذي تتكون في المايتوكوندريا لا يمكنها مغادرة المايتوكوندريا ولا جل الحصول على خلات نشطة فإنها تتحد مع اوكزالات الخلات لتكوين السترات الذي لها القدرة على اجتياز غشاء المايتوكوندريا والذي ينشطر في السايتوبلازم لتكوين خلات نشطة بوجود إنزيم citrate lyase.



$$citrate + ATP + CoA\text{-}SH \longrightarrow acetyl\text{-}CoA + oxaloacetate + ADP + Pi$$

خطوات تخليق البالمتيك (الشكل- 9):

1. يتم تكوين مالونيل نشط من الخلات النشطة بوجود carboxylase الذي يحتاج إلى ATP و CO_2 وبايوتين.



$$CH_3CO\text{-}S\text{-}CoA + ATP + HCO_3^- \longrightarrow {}^-O\text{-}CO\text{-}CH_2CO\text{-}S\text{-}CoA + ADP + Pi + H^+$$

حيث ترتبط مجموعة الكربوكسيل للبايوتين تساهما إلى المجموعة الأمينية من نوع ε للايسين كما هو الحال في Pyruvate carboxylase فالفرق بينهما هو أن الخلات النشطة تضاف لها مجموعة كاربوكسيل بمرحلتين هما إضافة مجموعة الكاربوكسيل إلى البايوتين بوجود ATP والذي تنتقل إلى الخلات النشطة لتكوين مالونيل نشط.


biotin-enzyme+ATP +HCO_3^- → CO_2-biotin-enzyme+ADP + Pi


CO_2-biotin-enzyme + acetyl-CoA → malonyl-CoA+ biotin-enzyme

المادة الأساس الذي ترتبط إلى الإنزيم ومنتجاته.

2. يتم نقل مجموعة الخلات من الخلات النشطة إلى ACP بوجود إنزيم acetyl transacylase لتكوين acetyl-ACP.


acetyl-CoA+HS-ACP → CH_3CO-S-ACP +CoA-SH

يتم نقل مجموعة الخلات من الخلات النشطة الى مجموعة السلفاهيدريل في ACP بوجود إنزيم ACP-acyl transferase.

3. يتم نقل مجموعة المالونيل من المالونيل النشط بوجود transacylase لتكوين مالونيل-ACP.

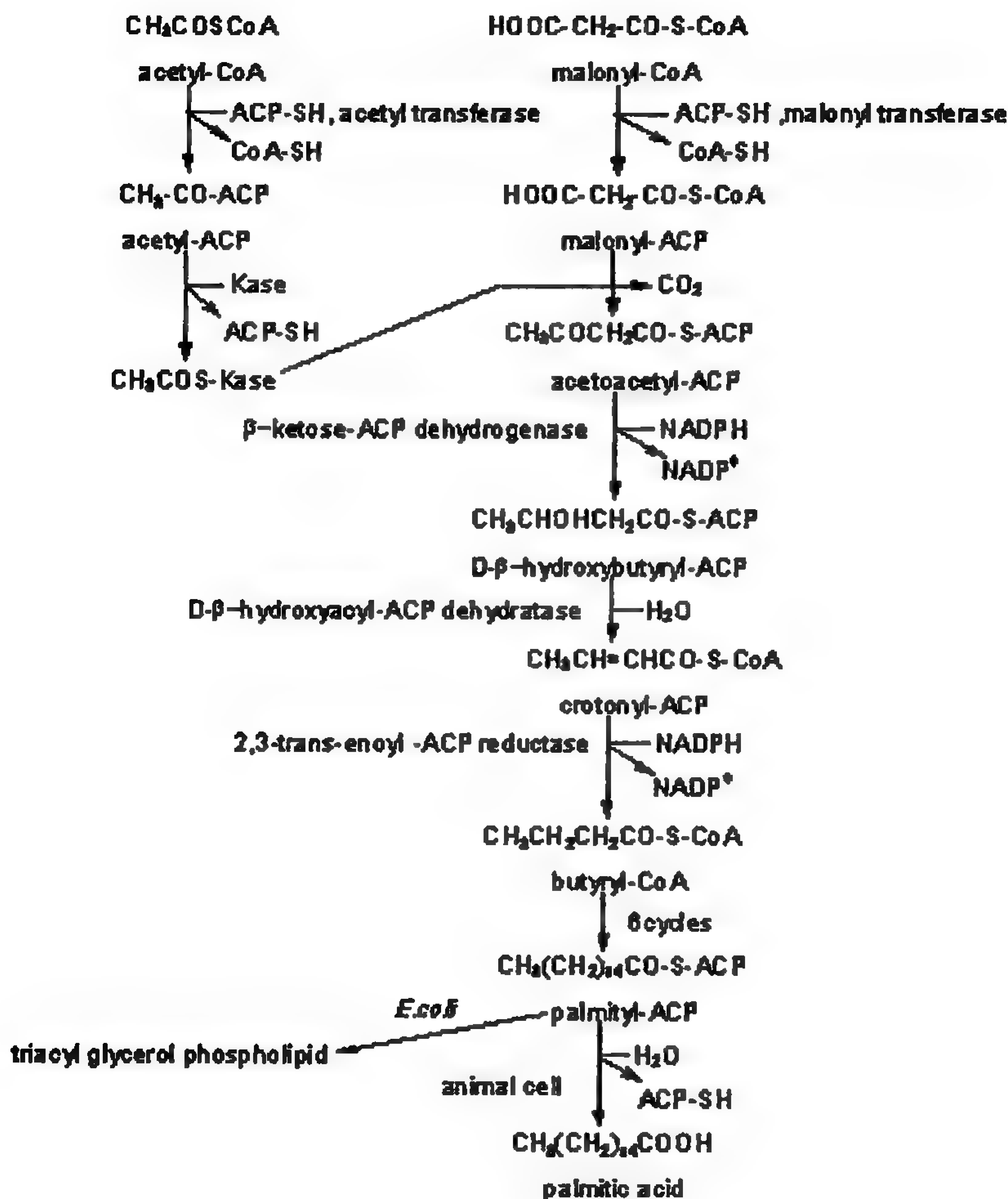

malonyl-S-CoA + CH_3CO-S-ACP → malonyl-S-ACP + CH_3-CO-S-CoA

4. يتحد malonyl-ACP مع acetyl-S-ACP بوجود إنزيم synthetase لتكوين acetoacetyl-ACP و CO2.


acetyl-ACP + malonyl-ACP → acetoacetyl-ACP

5. يتم اختزال acetoacetyl-ACP بوجود NADPH و β-ketoacyl-ACPreductase لتكوين المركب β-hydroxy butyryl-ACP.
6. عند سحب جزيئه ماء من β-HB-ACP يتحول إلى crotonyl-ACP بوجود إنزيم β-HB-ACP dehydrogenase.
7. يحصل اختزال المركب β- HB-ACP بوجود enoyl-ACP reductase لتكوين butyryl-ACP.
8. يحصل اتحاد butyryl-ACP مع جزيئه أخرى من المالونيل النشط بوجود إنزيم β-ketoacyl-ACP synthetase لتكوين β-ketocaproyl-ACP وثاني

اوكسيد الكربون وبتكوين butyryl-S-ACP وقد اكتملت الدورة الأولى من الدورات السبعة والتي يتم فيها دخول جزيئه واحدة من المالونيل النشط عند النهاية الكربوكسيلية لسلسلة الحامض الدهني وبعد سبعة دورات سيكون الناتج النهائي هو palmityl-S-ACP حيث يحصل انفصال حامض البالمتيك من ACP.



الشكل (9) تخليق البالمتيك.

يمكن استطالة الأحماض الدهنية بواسطة إضافة ذرتين من الكربون الذي يحتاج NADPH ATP,NADH, كما في نظام المايتوكوندريا حيث تحصل إزالة التشبع وتفاعلات الاستطالة الذي تحدث في الكبد.

تخليق الأحماض الدهنية في المايتوكوندريا: يؤدي نشاط إنزيم synthetase في المايتوكوندريا إلى تكوين حامض البالمتيك إلا انه يمكن تخليق الأحماض الدهنية طويلة السلسلة في آليات منفصلة لأن المايتوكوندريا تملك إنزيمات لها القدرة لاستطالة حامض البالمتيك والأحماض الدهنية المشبعة الأخرى بواسطة إضافة مجاميع الخلات من الخلات النشطة إلى مجموعة الكربوكسيل الطرفية حيث يحصل تكثيف palmitoyl CoA مع الخلات النشطة لانتاج stearyl-CoA الذي يختزل بواسطة NADPH إلى β- hydroxy stearyl-CoA الذي عندما يدمج جزيئة ماء يعطي مشتقات غير مشبعة من stearyl-CoA واعادة تكرار العملية يسبب استطالة سلسلة الأحماض الدهنية، الفروقات الأساسية بين الحيوانات المجترة وغير المجترة هي ان الحيوانات المجترة تستفاد من الخلات كمصدر رئيسي لتركيب الأحماض الدهنية بينما الحيوانات غير المجترة تستفاد من الكلوكوز كمصدر للكربون لتخليق الأحماضالدهنية والذي تستفاد من خلات الدم بدلا من الكلوكوز.

تخليق الأحماض الدهنية غير المشبعة: تخلق الأحماض الدهنية غير المشبعة خارج الغدة اللبنية ثم تنتقل إلى الغدة اللبنية خلال الدورة الدموية مما يؤدي ذلك إلى تكوين دهن الحليب حيث يحصل عدم التشبع للأحماض الدهنية في الغدد اللبنية حيث يحصل تحويل حامض اللينوليك إلى اركيدونيك كالآتي:



$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

linoleic acid





$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4COOH$

γ-linolenic acid





$H_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_6COOH$

8,11,19-eicosatrienoic acid





$CH_3(CH_2)_4\{CH{=}CHCH_2\}_4\ (CH_2)_2COOH$

Archidonic acid

كما يتحول linolenic acid بواسطة سلسلة من الخطوات المتشابة إلى:

7,10,13,16,19,docosapentaenoic acid

5,8,11-eicosatrienoic acid

5,8,11,14,17-ecosapentaenoic acid

4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid

أما الحامض الدهني الاوليك يولد 5,8,11-eicosatrienoicacid وتختلف الأحماض الدهنية غير المشبعة عن مولداتها في موقع الاصرة المزدوجة حيث يحدث تكوين الاصرة المزدوجة بفعل إنزيمات الأحياء المجهرية ويحدث تخليق الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع في اللبائن حيث تكون مشتقة من مجموعة من المولـــدات , palmitoleic acid oleic acid, linoleic acid linolenic acid حيث ان linolenic acid linoleic acid, لا تخلق بواسطة اللبائن فحسب، بل يجب الحصول عليها من مصادر نباتية حيث تحصل الاستطالة في مجموعة الكربوكسيل وإزالة التشبع الذي يحدث بواسطة عملية الاستطالة.

التخليق الحيوي للكلسيريدات الثلاثية: يسمى مسلك الكلسيرول – 3- فوسفيت وهو مسلك رئيسي للتخليق الحيوي للكلسيريدات الثلاثية في الغده اللبنية وهناك مسالك بديلة هي مسلك ثنائي هيدروكسي اسيتون فوسفيت ومسلك.2-monoglyceride ويستفاد من مسلك كلسيرول –3- فوسفيت من كلسيرول –3- فوسفيت والاسيل النشط كمادة اساس وكذلك يتضمن ثلاث انزيمات transferases هي-glycerol –3- phosphate acyl transferase

acyl-CoA1-acyl-glycerol –3-phosphate acyl transferase ,

acyl-CoA: 1,2-diglyceride acyl transferase

الذي تكون مرتبطة في الجزء المايكروسومالي الذي يشار له ومن الانزيمات اللازمة لتخليق الكلسيريدات الثلاثية هو phosphatase الذي يكون اقل ارتباط مع الشبكة الاندوبلازمية وجزئيا السايتوسول تتركب في الغدد اللبنية بواسطة آلية إنزيمية بسبب استرة بعض الأحماض الدهنية في كل موقع من الكسيرول وبصورة عامة يحصل تركيب الكلسيريدات الثلاثية بواسطة ثلاث مسالك رئيسية هي من الكلسيرول-3- فوسفيت، 2-monoglyceride dihydroxyacetonephosphate ففي المسلك الأول يستفاد من الكلسيرول- 3- فوسفيت الذي يحصل عليه من الكلسيرول بوجود إنزيم glycerol kinase حيث تتركب في الغدة اللبنية بسبب استرة الأحماض الدهنية في كل موقع من الكلسيرول –3– فوسفيت مع acyl-CoA وبوجود ثلاث إنزيمات يطلق عليها triglyceride synthetase ومن تلك الإنزيمات هي:

a- Sn-glycerol –3-phosphate acyl transferase

b- 1-acyl-Sn-glycerol-3-phosphate acyl transferase

c- 1,2-diglyceride acyl transferase

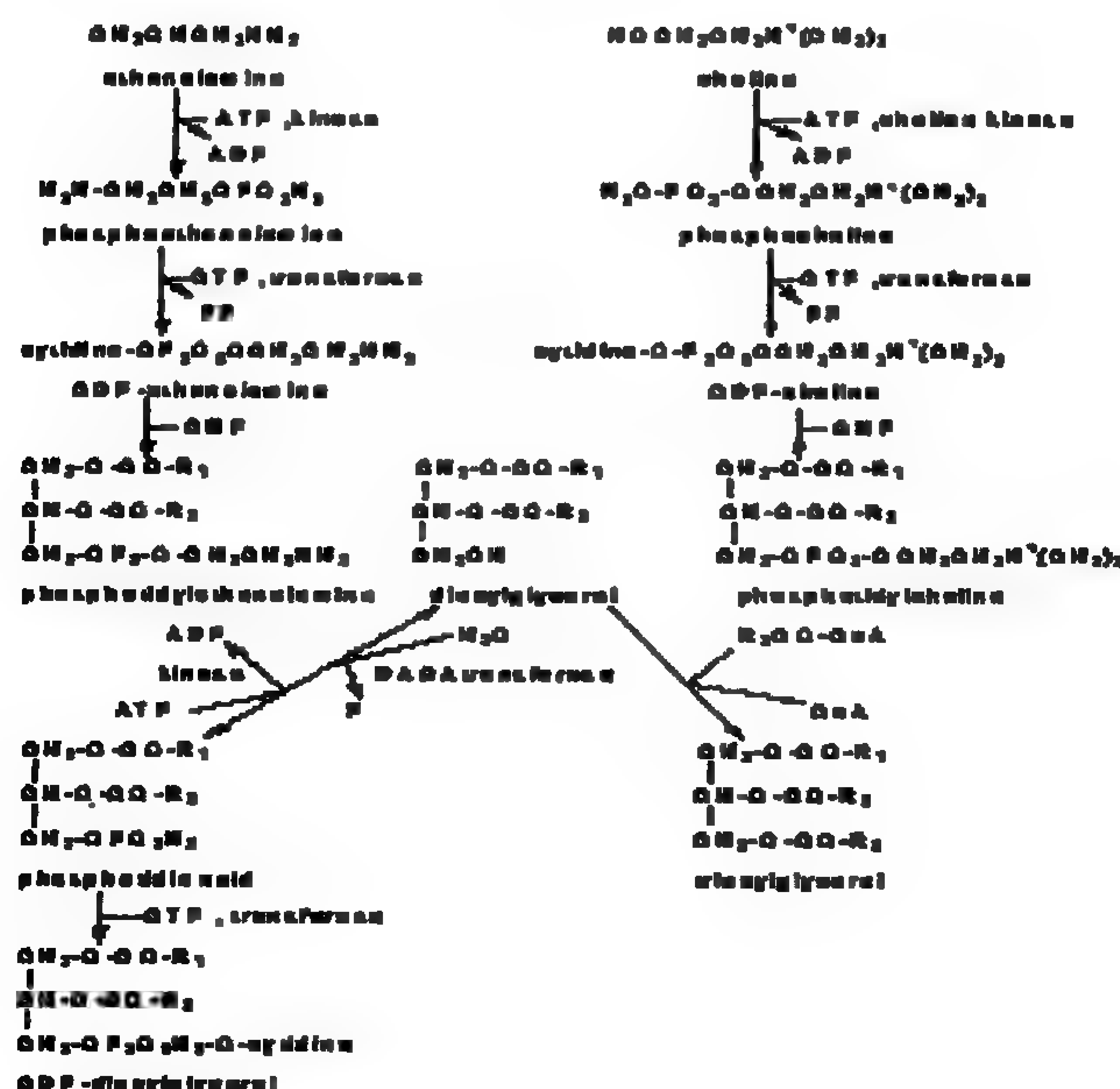
وهي إنزيمات لها علاقة بالمايتوكوندريا بينما الإنزيم المتبقي اللازم لتركيب الكلسيريدات الثلاثية هو d- phosphatide phosphorylase، تخصص الإنزيمات الثلاثة الأولى يؤدي الى تركيب الكلسيريدات الثلاثية عن طريق كلسيرول-3- فوسفيت لتكوين حامض فوسفاتيديك، حيث يفقد مجموعة الفوسفات لتكوين كلسيريد ثنائي بوجود إنزيم (b) الذي تتم استلته بواسطة إنزيم (c) وفي المسلك الثاني الذي فيه يتم تحويل dihydroxy acetone الذي يحصل عليه من كلوكوز الدم الى كلسيرول –3- فوسفيت بوجود e-glycerol–3-phosphate dehydrogenase بينما في المسلك الثالث الذي فيه يتم تحويل الكلسيريد الأحادي الى كلسيريد ثنائي بوجود 2- monoglyceride acyl transferase.

تخليق الفوسفولبيدات

تخليق الكلسيروفوسفولبيدات: يحتوي الحليب كميات قليلة من الفوسفولبيدات وبصورة خاصة في اغشية حبيبات الدهن والذي تخلق الغدة اللبنية وتحصل الغدة اللبنية على كميات قليلوة من فوسفولبيدات المصل بواسطة الغدة البنية ويحصل تحلل خلال الامتصاص

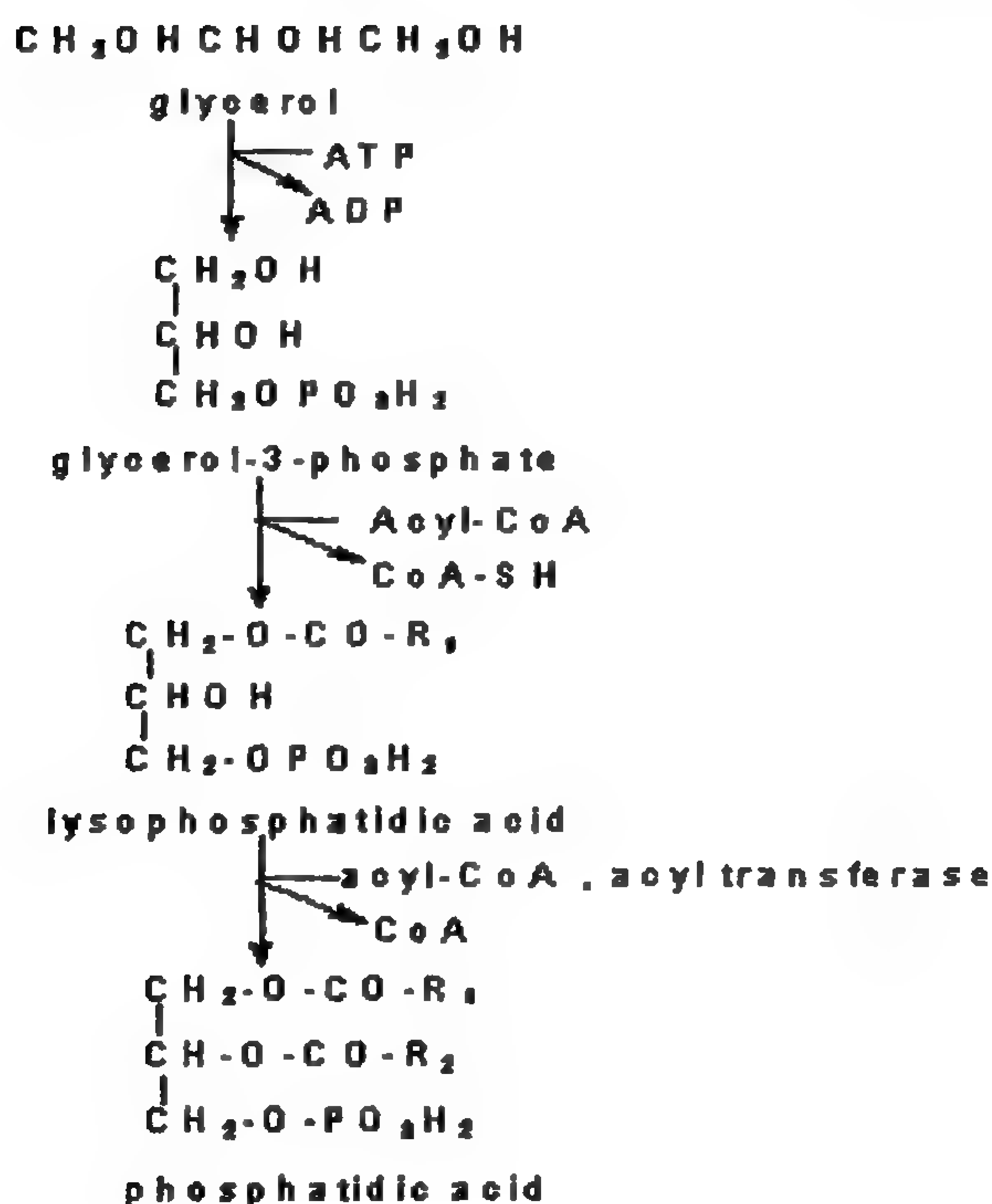
ويخلق الفوسفاتيديل ايثانول امين في الانسجة اللبنية عن طريق حامض الفوسفاتيديك وكلسريد ثنائي في الوقع الاول والثاني (الشكل-10) ويتم نقل الفوسفوريل كولين والفوسفوريل ايثانول امين الى الكلسيريد الثنائي من CDP-choline و CDP-ethanolamine في تخليق الفوسفاتيديل كولين والفوسفاتيديل ايثانول امين على التوالي، اثنان من انزيمات kinases الذائبة تؤدي الى تكوين الفوسفوريل كولين وفوسفوريل ايثانول امين في الانسجة اللبنية الذي يمكن الكشف عنها في الحليب وهذه المركبات هي مولدات لمشتقات CDP ويستفاد من الكلسيريدات الثنائية ومشتقات CDP في تفاعلات الفوسفوريل كولين والفوسفوريل ايثانول امين ترانزفيريز في التخليق الحيوي للفوسفولبيدات يليها ازالة اسيل.

تخليق حامض الفوسفاتيديك: يتركب حامض الفوسفاتيديك بواسطة إما تفاعل كلسيرول -3- فوسفيت مع Acy-CoA ثم اختزال الكربونيل الى مجموعة هيدروكسيل بواسطة NADPH ثم استرة مجموعة الهيدروكسيل بواسطة جزيئة ثانية من Acyl-CoA (الشكل- 11) أو يتركب من استرة مجموعة الأسيل الدهنية مع dihydroxy phosphate بوجود dihydroxy acetone phosphate acyl transferase لتكوين 1-acyl-dihydroxyacetonephosphate (الشكل-12).



الشكل (10) المسالك في التخليق الحيوي لكلسيروفوسفولبيدات الحليب.

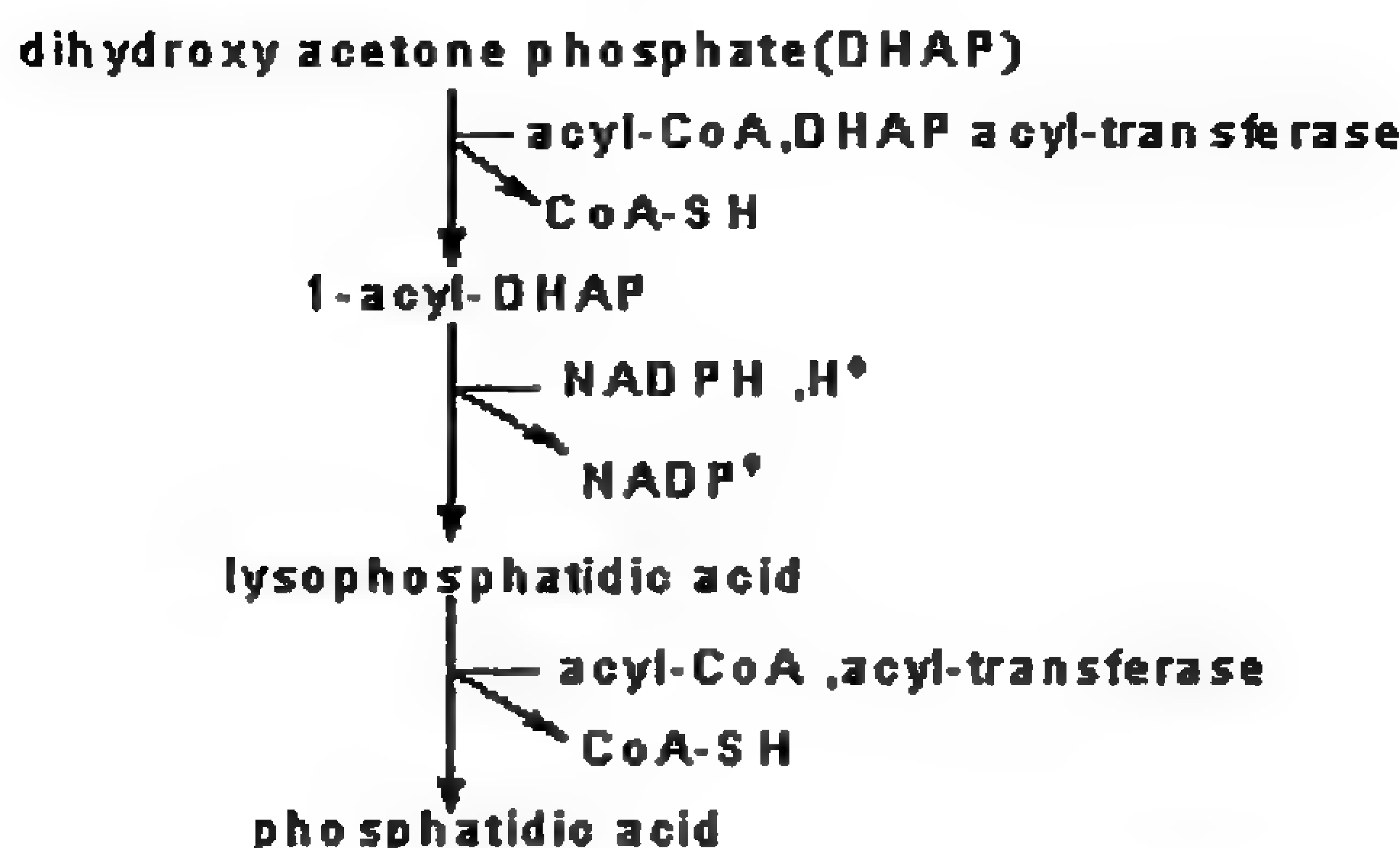
تخليق الفوسفاتيديل ايثانول أمين: يتركب بواسطة فسفرة الايثانول أمين بواسطة ATP بوجود إنزيم ethanolamine kinase لتكوين ايثانول أمين فوسفيت حيث يتفاعل الايثانول أمين فوسفات مع cytidine triphosphate(CTP) لتكوين cytidine diphosphate ethanolamine(CDP)، التفاعل السابق يحدث بوجود phosphoethanolamine cytidyl transferase حيث يتفاعل -CDP ethanolamine مع الكلسيريد الثنائي لتكوين فوسفاتيديل ايثانول أمين بوجود phosphoethanolamine transferase.



الشكل (11) التخليق الحيوي للفوسفاتيديك من الكسيرول.

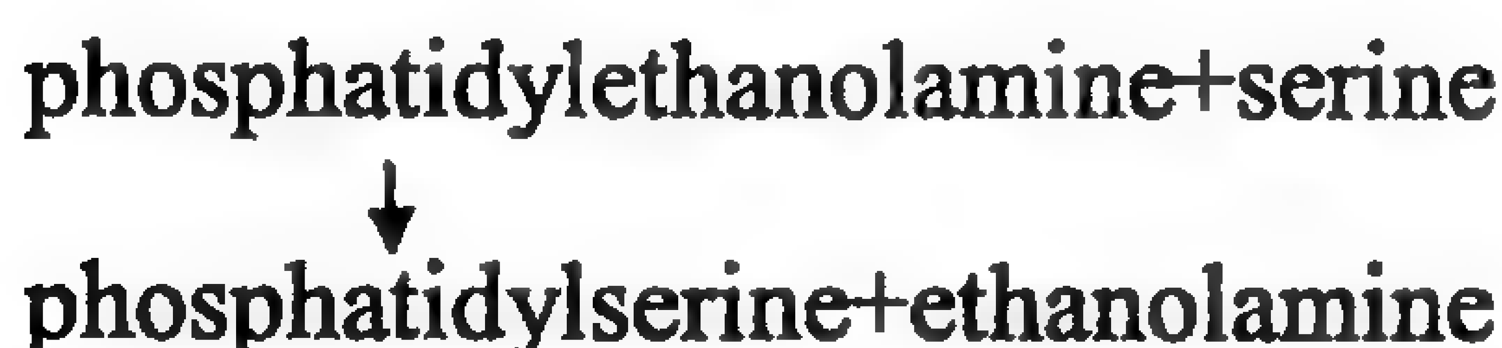
تخليق الفوسفاتيديل كولين: يحدث بواسطة فسفرة الكولين بواسطة ATP بوجود choline kinase ويحدث تفاعل فوسفوكولين مع CTP بوجود phosphor choline cytidyl transferase لتكوين CDP-choline ثم تفاعل -CDP choline مع كلسيريد ثنائي لتكوين فوسفاتيديل كولين بوجود phosphocholine transferase او يمكن تخليق الفوسفاتيديل كولين بواسطة إضافة مجموعة مثيلين إلى

المجموعة الأمينية للفوسفاتيديل ايثانول أمين بواسطة S –adenosyl methionine بوجود phosphatidyl ethanolamine transferase (الشكل-12).



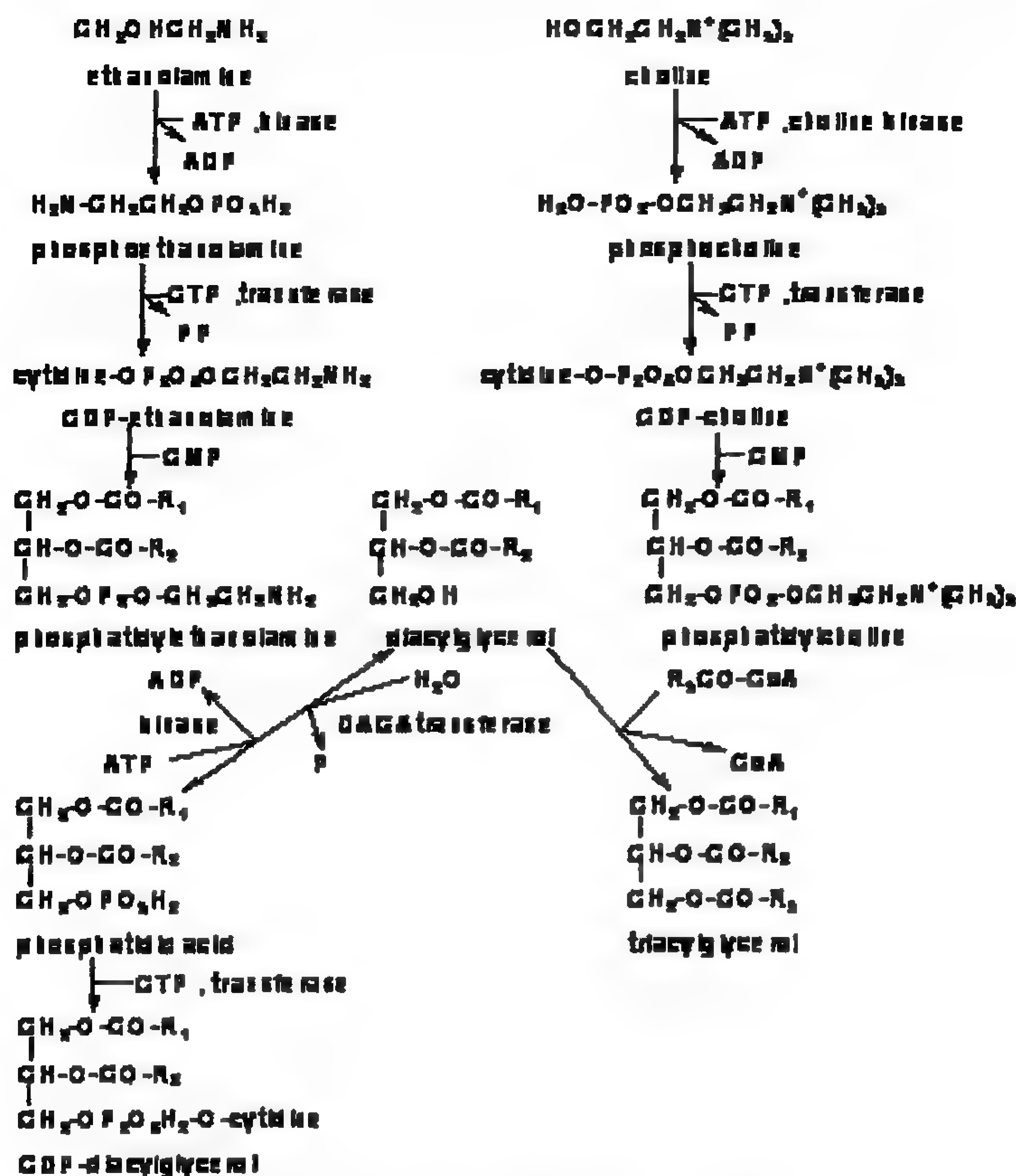
الشكل (12) التخليق الحيوي لحامض الفوسفاتيديك من ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفيت.

تخليق الفوسفاتيديل سيرين: يتكون بواسطة استبدال مجموعة الايثانول أمين بواسطة سيرين (الشكل-12).

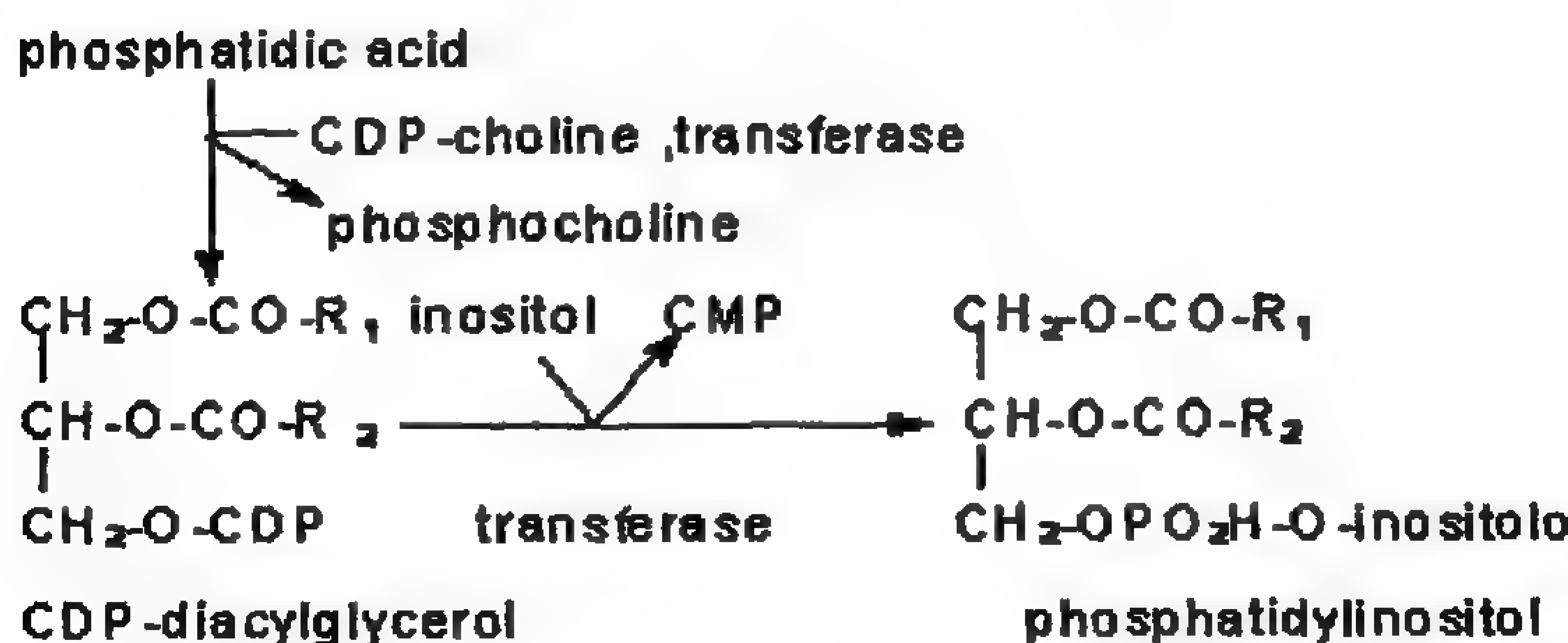


تخليق الفوسفاتيديل اينوسيتول: يحدث من تفاعل حامض الفوسفاتيديك مع CDP-choline لتكويم CDP-diglyceride يتبع ذلك نقل حامض الفوسفاتيديك إلى اينوسيتول (الشكل-13).

تخليق السفنجوليبيدات: تحتوي لبيدات الحليب على جزيئة سفنجوسين الذي تخلق في الغدة اللبنية ويخلق السفنجوسين من السيرين بواسطة الخلايا اللبنية مع مجاميع الاسيل ومجموعة الفوسفوريل كولين من CDP-choline الذي يتم دمجها الى السفنجوميلين.



الشكل(12) تخليق الكلسروفوسفولبيدات.



الشكل (13) التخليق الحيوي للفوسفاتيديل اينوسيتول

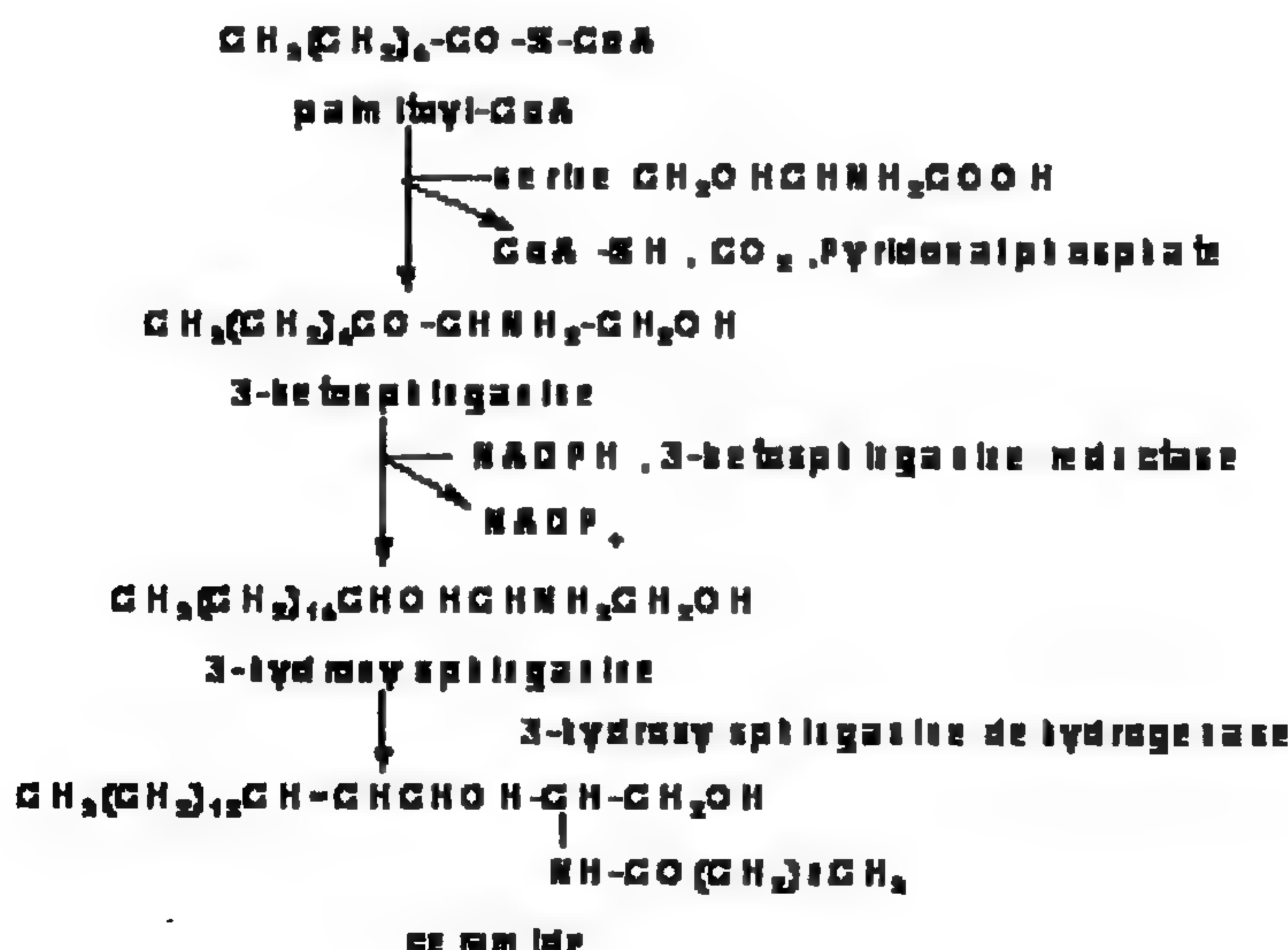
تخليق السفنجوميلين: يخلق في الغدة اللبنية من السيرين بواسطة خلايا الغدة اللبنية ومع مجموعة الأسيل والفوسفوريل كولين من CDP-choline الذي يندمج مع سفنجوميلين حيث تتفاعل المجموعة الأمينية للسفنجوسين مع acyl-CoA بوجـود

إنزيم sphingosine acyl transferase لتكوين N-acyl-sphingosine أو ما يعرف سيرامايد ceramide وتفاعل السيرامايد مع CDP-choline بوجود ceramide choline phoshpotransferase لتكوين سفنجوميلين(الشكل-14).

تخليق الكولسترول: يمكن ان يكون اصل الكولستيرول من الغذاء والذي يخلق بواسطة الانسجة الاخرى في الحيوان او يخلق في الغدة نفسها ويخلق الكولستيرول من الخلات بواسطة مسلك يتضمن ميفالونيت وسكوالين كمركبات وسطية ويحدث تخليق استرات الكولستيرول في الغدة اللبنية، ويحدث تخليق الكولسترول في ثلاث مراحل هي:

1. تخليق الميفالونيت.
2. تحويل الميفالونيت الى سكوا لين.
3. تحويل السكوالين الى كولسترول.

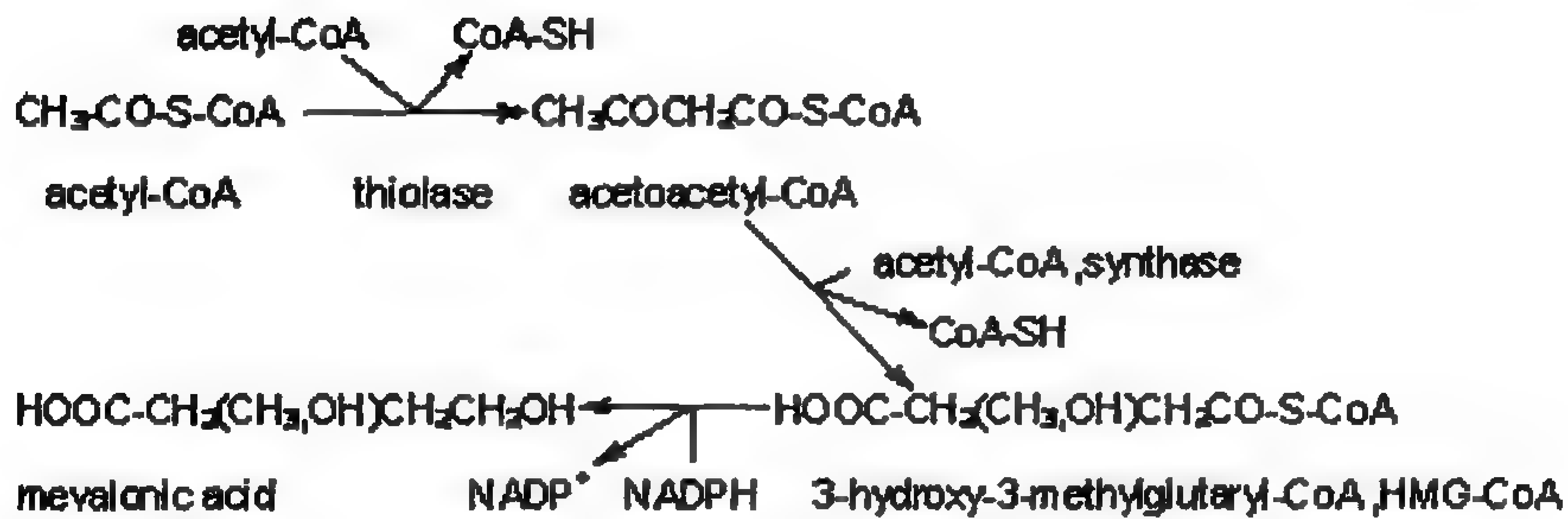
تخليق الميفالونيت: يبدأ مسلك تخليق الكولسترول في السايتوسول مع تخليق الميفالونيت من الخلات النشطة وتعتبر الخلات النشطة المصدر الرئيسي للكولسترول.



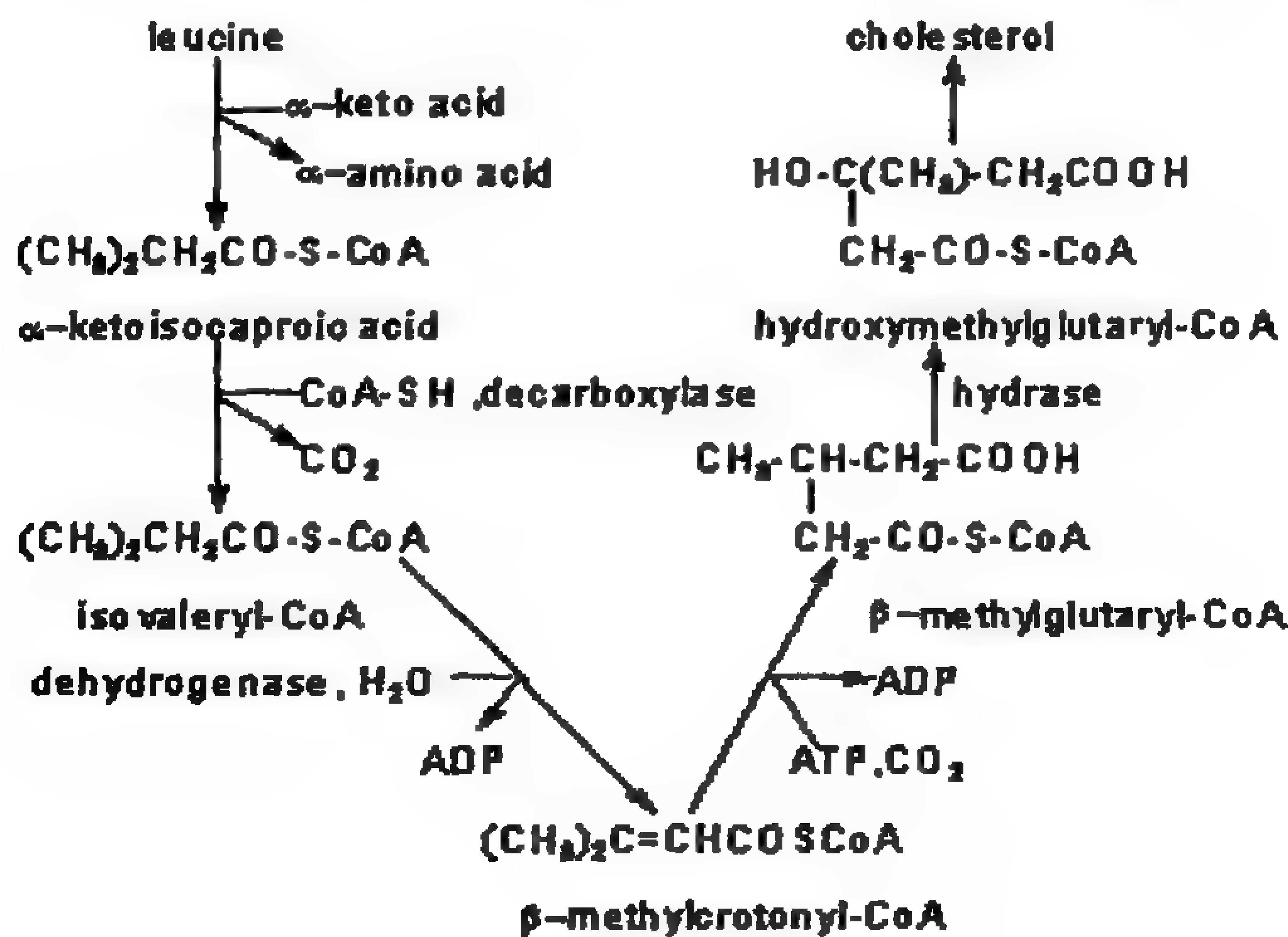
الشكل (14) التخليق الحيوي للسفنجوميلين.

في الحيوانات حيث يحصل تكثيف جزيئتان من الخلات النشطة معا لتكوين خلات حامض الخليك النشط acetoacetyl-CoA بوجود Thiolase او β-ketothiolase

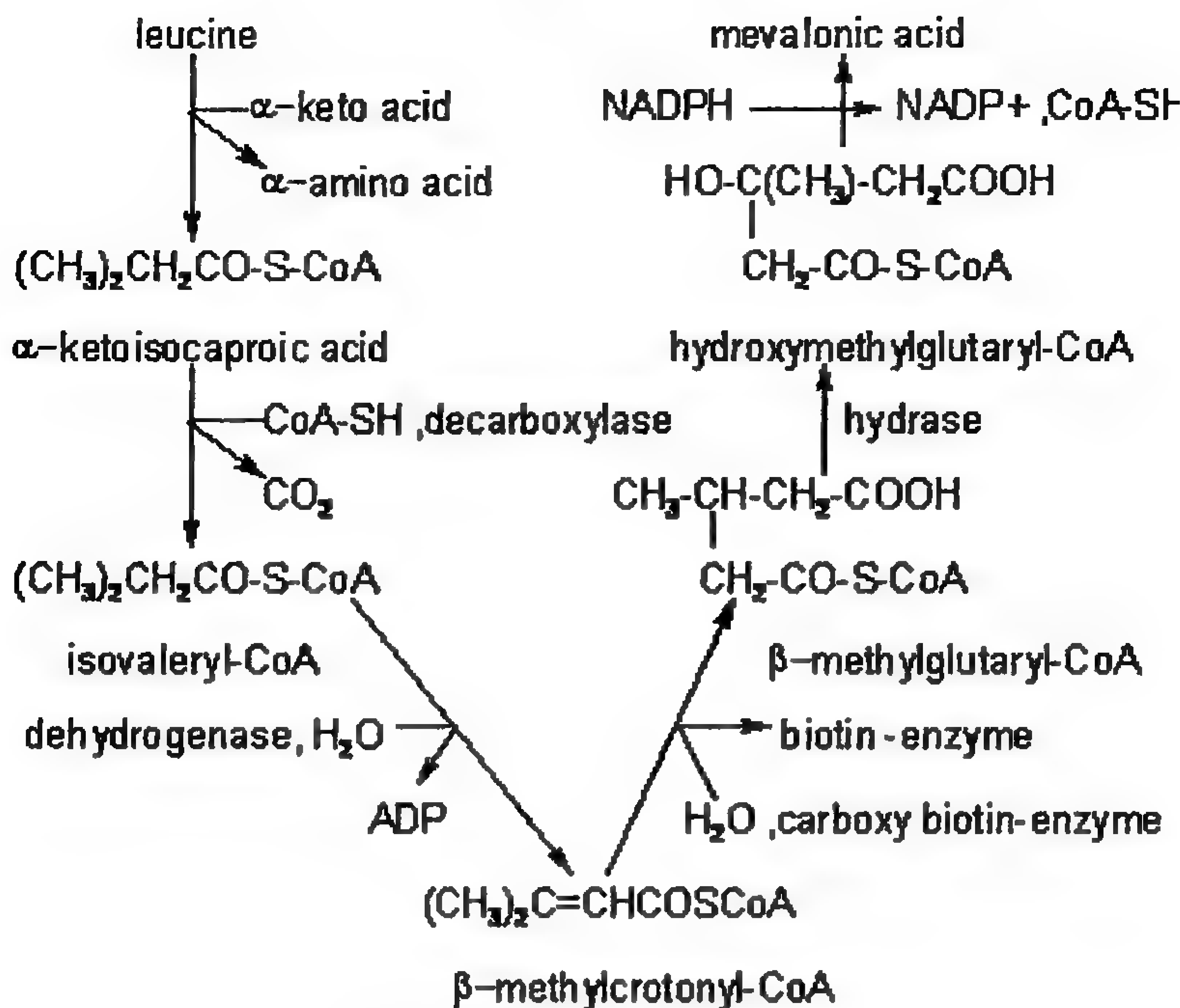
الذي تتفاعل مع خلات نشطة بوجود β-hydroxy-3-methyl glutaryl CoA synthetase لتكوين بيتا-هيدروكسي- بيتا- مثيل كلوتاريل نشط HMG-CoA (الشكل-15) وهو مركب ينتج في الجسم من هدم الأحماض الأمينية الأساسية مثل الليوسين الذي يفقد مجموعته الأمينية بواسطة نقل مجموعة الأمين لتكوين α-ketoisocaproic acid الذي يتحول إلى β-methyl crolonyl-CoA والذي ينتج هيدروكسي- مثيل - كلوتاريل نشط كما يمكن تحويل الخلات والليوسين الى كولسترول في الجسم مركب الهيدروكسي- مثيل - كلوتاريل النشط يختزل في مرحلتين أحدهما تحفز بواسطة hydroxy methyl glutaryl CoA reductase و NADPH لتكوين ميفالونيت و CoA (الشكل-16و 17).



الشكل (15) تخليق حامض الميفالونيك من الخلات النشطة.

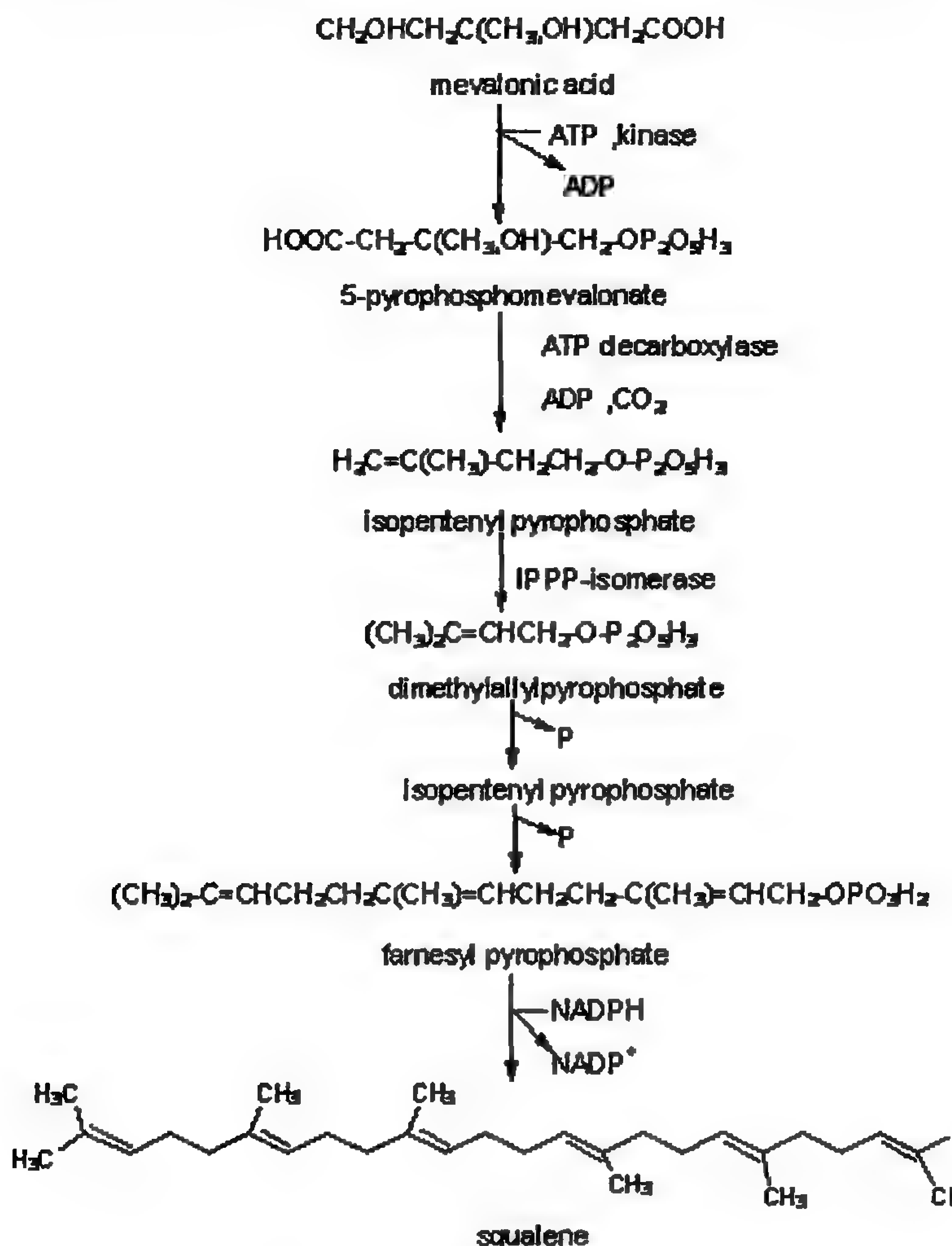


الشكل (16) تكوين الكولسترول من الليوسين



الشكل(17) التخليق الحيوي للميفالونيك.

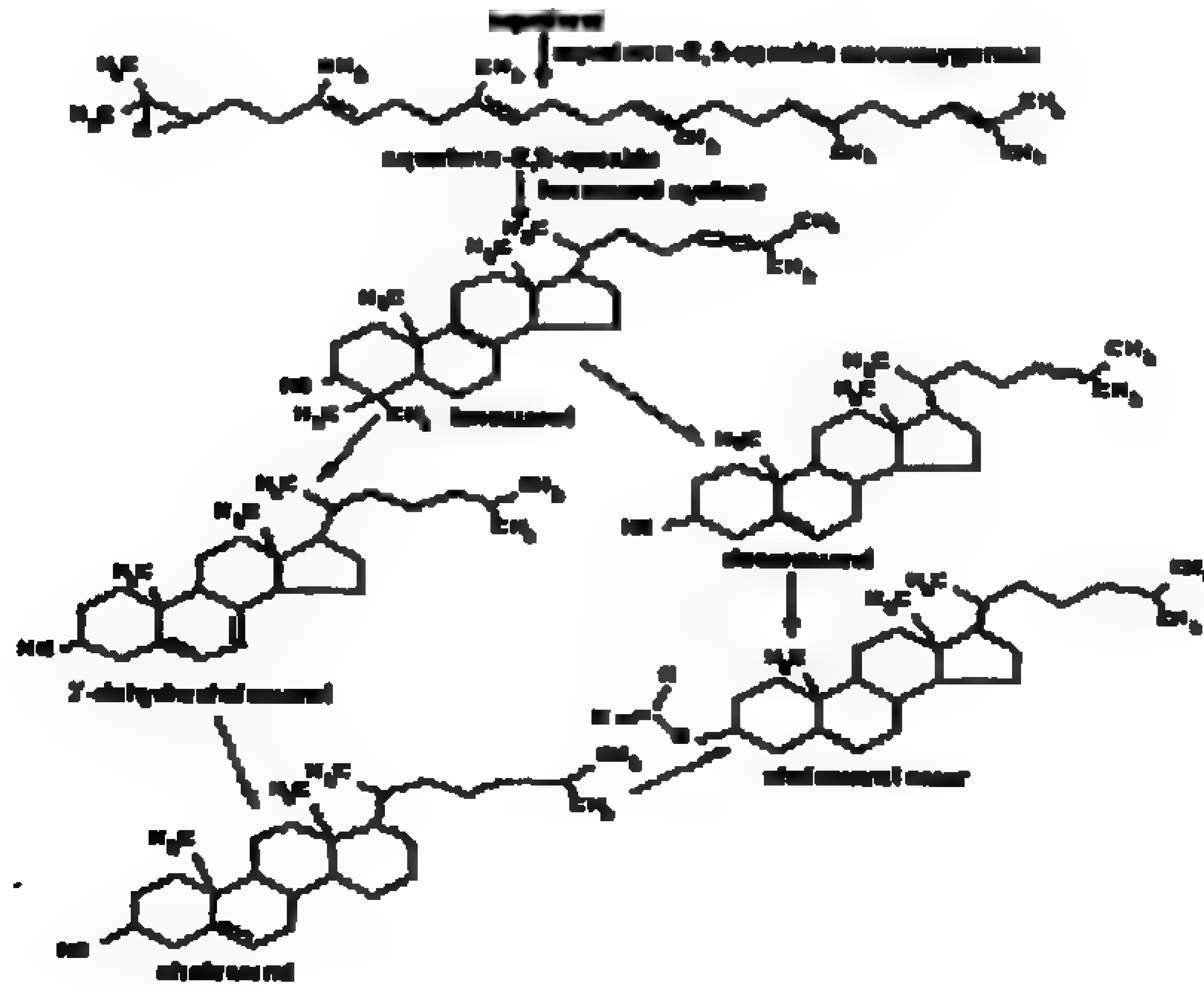
تحويل الميفالونيت إلى السكوالين: تخليق السكوالين يتضمن تحويل الميفالونيت الى dimethylallyl pyrophosphate ,isopentenyl pyrophosphate الذي ترتبط معا لانتاج farnesyl pyrophosphate ثم سكوالين، اربع تفاعلات تحول الميفالونيت الى isopentenyl pyrophosphate ومن ثـم الى dimethylallyl pyrophosphate (الشكل –18) وكل الخطوات الثلاثة الاولى تستهلك ATP اثنان لتكوين بيروفوسفيت في الموقع الخامس والثالث لتعجيل نزع مجموعة الفوسفيت وتكوين الاصرة المزدوجة في الخطوة الثالثة وتتم فسفرة مجموعة الهيدروكسيل الثالثة بوجود pyrophosphomevalonate decarboxylase يليه ازلة الشكل trans لمجموعة الفوسفيت ومجاميع الكربوكسيل لتكوين اصرة مزدوجة في isopentenyl pyrophosphate ثم يحصل تناظر الاصرة المزدوجة لانتاج



الشكل (18) تحويل الميفالونيت إلى سكوالين.

وتكثيف المركبات الوسطية ينتج dimethyl allyl pyrophosphate geranyl pyrophosphate ثم اضافة مجموعة isopentenyl خماسية ذرات الكربون لتكوين farnesyl pyrophosphate وكل الخطوات في انتاج farnesyl pyrophosphate تحدث مع تحرير بيروفوسفيت والتحلل المائي يعجل من تلك التفاعلات فإن روابط وحدات الايزوبرين لتكوين farnesyl pyrophosphate ثم يحصل ارتباط جزيئتين من farnesyl pyrophosphate لتكوين السكوالين بوجود squalene monooxygenase.

تكوين الكولسترول: تحويل السكوالين الى squalene–2,3-epoxide (الشكل 19–) وهـذا التفاعـل يحتـاج الى FAD,NADPH كمرافقـات انزيميـة وتحتـاج الى الاوكسجين بالاضافة الى البروتين السايتوبلازمي المسمى soluble protein activator ويعمل انزيـم 2,3-oxidosqualene lanosterol cyclase على تحفيـز التفاعـل الثاني الـذي يتضمن تحويـل hydride ions ومجاميع المثيـل ويـتم تحويـل السـكوالين إلى كولسـترول بواسـطة إنزيمـات الميكروسـومال الـذي تحتـاج وجـود أوكسـجين حيـث يـرتبط السكوالين مع البروتين الناقل للستيرول حيث يساهم المعقد في التفاعلات المتسلسلة حيث ينـتج الكولسـترول مـن ارتبـاط ذلـك الـبروتين الناقـل حيـث يتأكسـد السـكوالين بواسـطة Squalene epoxidase أو مـا يطلـق عليـه hydroxylase وجزيئـة أوكسـجين لتكويـن 2,3-oxidosqualene أو مـا يطلـق عليـه Squalene-2,3-epoxide الـذي يكـون مركـب حلقـي بواسـطة oxidosqualene cyclase أو Squalene oxide cyclase لتكوين ستيرول أو ما يسمى لانوستيرول ارتفاع مستوى الكولسترول في الدم يسبب تثبيط اسـترجاعي لتحويـل السـكوالين إلى لانوسـترول ويحصـل اختـزال الاصـرة المزدوجـة في السلسـلة الجانبيـة مـن اللانوسـتيرول لتكـوين 24,25-dihydrolanosterol الـذي يفقـد ثـلاث مجـاميع مثيـل بشـكل ثـاني اوكسـيد الكربـون لتكوين cholesterol الذي يفقد هيـدروجين لتكويـن 7-dehydrocholesterol الذي أما أن يختزل إلى كولسترول أو يستفاد منه مباشرة لتخليق فيتامين D_3.



الشكل (19) تخليق الكولسترول من السكوالين عن طريق اللانوستيرول.

التركيب البنائي للبيدات في الحليب

أ. **الكلسيرولات ثلاثية الاسيل triacylglycerols**: تخلق في الغدة اللبينية بواسطة اليات انزيمية الذي تتم استرتها بواسطة الاحماض الدهنية في كل موقع من جزيئة الكلسيرول وهذه التراكيب لها تأثير على الصفات الفيزياوية وقابلية الهضم لدهن الحليب وبسبب وجود الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة يعاني من مشاكل تكنولوجية ويحصل على الكلسيرول اللازم لتخليق لبيدات الحليب من لبيدات الدم المتحللة والذي تتضمن الكلسيرول الحر والكلسيريدات الأحادية أو جزيئات من الكلوكوز وكمية قليلة جدا من كلسيرول الدم الحر ويحفز تخليق الكلسيريدات الثلاثية في الخلايا بواسطة الإنزيمات الذي تقع على الشبكة الاندوبلازمية حيث تتم استرة الأحماض الدهنية بشكل غير عشوائي أي تتم استرة الأحماض الدهنية من C12:0-C16:0 في الموقع الثاني Sn-2 بينما الأحماض الدهنية من C4:0-C6:0 في الموقع الثالث Sn-3 (جدول-38) ويختلف تركيب الاحماض الدهنية للكلسيريدات ثلاثية الاسيل مع اختلاف كل جنس فالنسبة العالية من الاحماض الدهنية في الموقع الثاني من الكلسيريدات الثلاثية هو حامض البالمتيك بسبب وجود عوامل غير معروفة في الخلايا الذي تحور تخصص انزيمات acyltransferases المتضمنه تخليق الكلسيرول ثلاثي الاسيل ويوجد الميرستيك بتركيز مرتفع في الموقع الثاني الا ان حامض الستياريك يتركز في المواقع الاولية وخاصة الموقع الاول وتتركز الاحماض الدهنية غير المشبعة في المواقع الاولية وتوجد الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من كربون 20 -22 في الموقع الثالث وتتركز الاحماض الدهنية غير المشبعة في الموقع الثاني من الكلسيرول ثلاثي الاسيل وخلال الهضم للدهون بواسطة لايبيز البنكرياس فأن المنتوج الرئيسي هو احماض دهنية حرة مشتقة من المواقع الاولى والثالثة والثانية من الكلسيرول احادي الاسيل وتركيز الأحماض الدهنية C18:0, C4:0 بأنه محدد للسرعة لانه ضروري لحفظ اللبيدات السائلة في درجة حرارة الجسم ويكن ملاحظة بعض الصفات:

1. حامض البيوتانويك والهكسانويك مؤسترة تقريبا في الداخل بينما الاوكتانويك والديكانويك اكثر شيوعا في الموقع الثالث Sn-3.

جدول(38) التركيب لبنائي للأحماض الدهنية.

FA	الابقار			الانسان			الارنب		
	SN-1	SN-2	SN-3	SN-1	SN-2	SN-3	SN-1	SN-2	SN-3
C4:0	-	-	35.4	-	-	-	-	-	-
C6:0	-	0.9	12.9	-	-	-	-	-	-
C8:0	1.4	0.7	3.6	-	-	-	-	19.2	33.7
C10:0	1.9	3.0	6.2	0.2	0.2	1.1	-	22.5	22.5
C12:0	4.9	6.2	0.6	1.3	2.1	5.6	-	3.5	2.8
C14:0	9.7	17.5	6.4	3.2	7.3	6.9	2.7	2.1	2.6
C16:0	3.4	32.3	5.4	16.1	58.2	5.5	24.1	12.7	27.8
C16:1	2.8	3.6	1.4	3.6	4.7	7.6	4.1	1.3	1.5
C18:0	10.3	9.5	1.2	10.0	3.3	1.8	1.9	3.5	0.9
C18:1	30.0	18.9	23.1	46.1	12.7	50.4	40.8	14.6	3.8
C18:2	1.7	3.5	2.3	11.0	7.3	25.0	15.6	25.1	6.4
C18:3	-	-	-	0.4	0.6	1.7	3.4	3.5	2.0

2. تحصل زيادة في نسبة الاسترة في الموقع الثاني مع زيادة طول السلسلة للحامض الدهني إلى C16:0 وهو اكثر ملاحظ في دهن حليب الام مقارنة مع دهن حليب الأبقار وخاصة الحامض الدهني البالمتيك.
3. يتاستر الحامض الدهني الستياريك بصورة رئيسية في الموقع الأول Sn-1.
4. تتم استرة الأحماض الدهنية غير المشبعة بصورة رئيسية في الموقع الأول والثالث.

ب. الفوسفوليبيدات: يحصل توزيع الاحماض الدهنية في المواقع الاولى والثانية من الكلسيروفوسفوتيدات من حليب العديد من الاجناس باستعمال انزيم phospholipase A ففي فوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول امين، فأن الاحماض الدهنية المشبعة موجودة بتركيز مرتفع في الموقع الاول ماعدا حامض الميرستيك وغير المشبعة في الموقع الثاني ويختلف تركيب الاحماض الدهنية الا انه هناك تشابة مع اللبيدات المقابلة لحليب الام.

أهمية توزيع الأحماض الدهنية

1. له تأثير على درجة الانصهار والصلابة للدهن الذي يمكن تقليلها بواسطة التوزيع العشوائي، يمكن أن يتم نقل الاسترة بواسطة المعاملة مع كلوريد الزنك أو أنزيميا تحت بعض الظروف.

2. إنزيم اللايبيز البنكرياسي منخفض للأحماض الدهنية في الموقع الأول والثالث ومع ذلك فان C4:0 إلىC8:0 يحصل تحريرها بسرعة من دهن الحليب وهذه الأحماض الدهنية ذائبة في الماء وتمتص بسرعة من الأمعاء ويحصل امتصاص الأحماض الدهنية المتوسطة والطويلة السلسلة اكثر كفاءة بشكل كلسيريدات أحادية من الأحماض الدهنية الحرة وهي مهمة لهضم اللبيدات بواسطة الأطفال الرضع اللذين تكون قابليتهم محدودة لهضم اللبيدات بسبب غياب أملاح الصفراء، فالأطفال لهم القابلية لايض دهن حليب الام اكثر فعالية من دهن حليب الأبقار وسبب النسبة العالية من C16:0 الذي يؤستر في الموقع الثاني وتأثير الاسترة على قابلية الذوبان لدهن الحليب بواسطة الأطفال الرضع.

الطعوم والطعوم الغريبة في الحليب

الطعم صفة مهمة في الحليب ومشتقاته حيث أن المستهلك يتقبل أو يرفض الحليب ومشتقاته بسبب الطعم اكثر من أي صفة أخرى فالحليب الطازج ذات طعم حلو خفيف وقليل النكهة طعم الحليب ناتج عن تداخلات معقدة للطعوم من عدد كبير من المكونات منها الدهن فالحليب الطازج المسحوب من الضرع يكون ذات طعم مميز يعرف طعم الحليب الطازج ومن غير الممكن تعريف طعم الحليب الطازج بسبب كونه خليط معقد من الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة وتكثيفها ونواتج أكسدتها مثل الالديهايدات والكحولات والكيتونات ومركبات الكبريت وثاني اوكسيد الكربون والمنتجات الطيارة الأخرى الذي توجد طبيعيا بكميات قليلة في الحليب وتحليل نكهة الحليب هي مشكلة معقدة بسبب طبيعتها غير المتجانسة وهناك العديد من العوامل الذي لها تأثير على طعم الحليب والذي بعضها يكون قبل خروج الحليب من الضرع أو بعد ترك الحليب للضرع والذي تصل آلية من خلال العلف والأدغال والتركيب الكيمياوي ونشاط الإنزيمات الطبيعية والبكتريا الملوثه والملوثات الكيمياوية والمعامله الحرارية والمحفزة خلال العمليات التصنيعية، المصادر الرئيسية لمواد الطعم في الحليب هو الحليب نفسة وهدم مكوناته خلال عمليات التصنيع والخزن، المركبات الطيارة الاعتيادية في الحليب اصلها هو ايض دهـــن الحليب ومركباته الناتجة عن الايض كالأحماض الدهنية سكما وكاما لاكتونات والهيدروكربونات والكحولات ونشاط الإنزيمات الطبيعية والبكتريا الملوثة والملوثات الكيمياوية والمعامله الحرارية والمحفزة خلال العمليات التصنيعية، المصادر الرئيسية لمواد الطعم في الحليب هو الحليب نفسة وهدم مكوناته خلال عمليات التصنيع والخزن، المركبات الطيارة الاعتيادية في الحليب اصلها هو ايض دهـــن

الحليب ومركباته الناتجة عن الايض كالأحماض الدهنية سكما وكاما لاكتونات والهيدروكربونات والكحولات والمثيل كيتون.

آليات تطور الطعم في الحليب ومشتقاته: هناك اكثر من 200 مركب طيار تم التعرف عليها في الحليب ومشتقاته مسؤولة عن الطعوم والطعوم الغريبة في الحليب ومشتقاته وتعتبر اللبيدات هي المصدر الرئيسي لمركبات الطعم في الحليب ومشتقاته وهي ناتجة عن آلية تتضمن تحلل مائي للدهن lipolysis وإزالة مجموعة الكربوكسيل وإزالة الماء والأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية مما تنتج كيتونات، لاكتونات، الديهايدات.

1. **النقل:** العوامل الفسيولوجية المختلفة والعوامل الكيمياوية والعوامل السيكولوجية الذي تحدث في الجسم قبل إفراز الحليب مسؤولة عن الطعم للحليب الخام وكذلك الأعلاف والملوثات والعوامل السامة تسبب طعوم في الحليب، فأن علف Lucerene يعطي طعم بقري في الحليب بسبب مركب ثنائي مثيل الكبريتيد، عباد الشمس وعلف Lucerene والشوفان ناتجة عن كاما لاكتونات في الزبد وهناك تقنيات متطورة لحماية الدهن من التحلل مائيا والهدرجة في الكرش كما تحصل إضافة الماء إلى الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الموقع العاشر مما تطرأ أكسدة بيتا لتكوين كاما لاكتونات ذي 12 ذرة كربون، يزداد محتوى اللاكتونات والمثيل كيتون في الحليب بسبب الأعلاف منخفضة الدهن وتقل مع تناول الأعلاف الغنية الدهن، الأعلاف الحبوبية تحفز تكوين الأحماض الدهنية المتفرعة المثيلية مثل 4-methyl lactonic acid الذي تعزى إلى الطعم كما يعتبر التلوث من الأسباب الرئيسية للطعوم الغريبة في الحليب حيث تنتقل مركبات كلوروفينولات الناتجة عن استخدام مبيدات الحشرات وقاتل الأعشاب والمعقمات وقاتل الفطريات، كما يحصل تغير الحالة الفسيولوجية للأبقار يؤدي إلى تغيرات في طعم الحليب.
2. **التفاعلات الأنزيمية:** بعض التفاعلات المحفزة بواسطة إنزيمات الحليب أو الميكروبية تلعب دوراً مهماً في طعم الحليب ومشتقاته فالإنزيمات المحللة للدهن تسبب هدم الدهون إلى أحماض دهنية حرة ومثيل كيتون وكحولات ثانوية ولاكتونات أي أن تحلل الدهن يساعد في تطور الطعم المميز في الاجبان والذي تسبب طعوم غريبة في منتجات الألبان الأخرى.

3. **التفاعلات غير الإنزيمية:** بعض الآليات تحدث في الحليب ومشتقاته المعامل بالحرارة مثل الحليب المكثف والمجفف وبعض الطعوم تعزى إلى التفاعلات الناتجة عن الإشعاع والطعم المنتج بفعل التفاعلات غير الإنزيمية مثل الأكسدة والحرارة والإشعاع.

أ. **الأكسدة:** تسبب الأكسدة طعوم غريبة في الحليب ومشتقاته، فالأكسدة الذاتية للدهن تعطي هيدروبيروكسيدات الذي تتحول إلى كيتونات والديهايدات فالكيتون oct-1-en-3-one هو أحد المركبات الذي تعطي الطعم المعدني في الحليب إلا إنها أحد مكونات الطعوم غير المرغوبة في جبن كامبرت وتعتبر الأحماض الدهنية غير المشبعة من المولدات للطعم والنكهة ومن الأحماض الدهنية هي linolenic acid, linoleic acid ,archidonic acid ,oleic acid ومناظراتها ومن المركبات المسؤولة عن الطعم المتأكسد في الحليب هي alka-2,4-dienal, alk-2-enal , alkanals بينما في الحليب الفرز الخالي من الدهن والذي يحتوي نسبة عالية من الفوسفولبيدات الذي تكون غنية بالأحماض الدهنية غير المشبعة، تحصل أكسدة ذاتية بدرجة حرارة اقل من 100م حيث يضاف الأوكسجين إلى مجموعة المثيلين القريبة من الاصرة المزدوجة مما يؤدي ذلك إلى تكوين هيدروبيروكسيدات الذي تتحلل الى الديهايدات ذات سلسلة مستقيمة مثل hexanal وفي حالة انتاج 13-هيدروبيروكسيد من حامض linoleic acid أو تكوين هيدروبيروكسيد ROOH من تفاعل مباشر بين الأحماض الدهنية غير المشبعة والأوكسجين.يمكن فصل العديد من الالديهايدات من منتجات الألبان أو حصول تفاعلات ثانوية في حالة التناظر مثل تحويلnon-3-enal إلى non-2-enal أو تكوين أحماض دهنية عديدة عدم التشبع الذي توجد بكميات قليلة جدا مثل hept-cis-4-enal من 9,13-isolinoleic acid فالأحماض الدهنية الأساسية C18:2,C18:3,C20:4 الذي تحتوي اصرة مزدوجة من نوع cis المفصول بواسطة مجموعة مثيلين او تكوين deca-2,4-dienal من linoleic acid يمكن التعرف على وجود oct-1-en-3-one كمركب مسؤول عن الطعم الورقي في الحليب ويمكن تكوين oct-2-en-3-one من C20:4 كما أن المركب deca-1-cis,5-dien-3-one المسؤول عن الطعم المعدني والسمكي في الزبد وتؤدي أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى إنتاج مركبات اليفاتية طيارة مثل الكحولات واللاكتونات والاسترات والأحماض العضوية والهيدروكربونات.

ب. **التسخين:** تصنع معظم منتجات الألبان من الحليب المعامل بالحرارة خلال عمليات التصنيع المختلفة والذي تسبب ظهور طعم في منتجات الألبان حيث يحصل هدم الدهون عند التسخين مما يؤدي ذلك إلى تكوين مركبات مسؤولة عن الطعم المسخن ويحصل تحرير حامض كيتوني من نوع بيتا نتيجة تحلل الدهن في الحليب المبخر وإزالة مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الدهنية لانتاج مثيل كيتون





$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{\Delta} R\text{-}CO\text{-}CH_3 + CO_2$$

كما يحصل تكوين لاكتونات من الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية من نوع بيتا، كاما أو كلسيريدات ثلاثية عند التسخين لمنتجات الألبان الحاوية أحماض دهنية هيدروكسيلية في الموقع سكما الأكثر شيوعا وجود سكما-لاكتون في منتجات الألبان من حليب الماعز ويحصل تكوين δ-lactone pyranones أو γ-lactone furanone الناتجة عن التفاعلات البنية ويحصل إنتاج مثيل كيتون ولاكتونات في الزبد المخزون بدرجة حرارة –10م واللاكتونات مسؤولة عن الطعم المميز للزبد المسخن بسبب التسخين، الهدم العشوائي للبيدات والتفاعلات الثانوية الذي تؤدي إلى إنتاج مركبات حلقية غير متجانسة ومركبات كيمياوية طيارة.

ج. **الإشعاع:** تعريض الحليب لضوء ذات طول موجي اقل من 500 نانوميتر بسبب طعوم غير مرغوبة الذي يحصل تطورها بسرعة وخلال ساعات، فأن تعرض دهن الحليب لأشعة كاما يسبب تسخين عشوائي أو غير منتخب للأحماض الدهنية مما ينتج جذور حرة ويعمل الضوء على تحليل الأحماض الدهنية إلى جذور حرة الذي ترتبط لتكوين مركبات كربونيلية وكبريتية والمركب الأساسي في الطعوم غير المرغوبة.

4. **التفاعلات الثانوية:** يحصل تفاعل مكونات الحليب المتحللة خلال المعاملات الحرارية مما تعطي مركبات طعم ومن المركبات المتكونة من التفاعلات الثانوية هي:

أ. **المركبات الاوكسجينية:** هناك العديد من الطعوم المهمة الناتجة عن الأكسدة الذاتية البسيطة للأحماض الدهنية غير المشبعة مثل nonanal الذي يتأكسد إلى أحماض مقابلة إلا أن حدوث الأكسدة الذاتية مع الالديهايدات غير المشبعة ويحصل تكوين

octanal اعتيادي و glyoxal، هبتانال اعتيادي، malonaldehyde حيث يحصل تحويل الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع إلى الديهايدات تعطي طعم مميز.

ب. المركبات الكبريتية: دهن الزبد الحاصل علية من الزبد المتأكسد يعطي طعم سمكي وعند التسخين للدهن مع كبريتيد الهيدروجين يختفي الطعم السمكي غير المرغوب كليا ويتحول إلى نكهة الدهن المحروق.

ج. المركبات النتروجينية: هذا الطعم ناتج عن الأحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي الذي تنتج عن اكسدة اللبيدات.

أنواع الطعوم الغريبة في الحليب

هناك العديد من مجاميع الطعوم الغريبة في الحليب وهي الطعوم المحفزة بالحرارة والضوء والأكسدة والنقل والتحليل والبكتريا فأن عدد كبير من المركبات تعطي طعما مرغوبا عندما توجد بتركيز منخفض في الحليب ومشتقاته إلا إنها تعطي طعما غير مرغوباً عندما توجد بتركيز منخفض ومن مصادر الطعوم الغريبة في الحليب هي العلف كالمولاس ومخلفات الحمضيات والأدغال مثل البصل والثوم أو نكهة البيئة مثل الزيوت والكازولين والعفن أو الفسيولوجية مثل بداية مرحلة الحلب واللبأ ونهاية مرحلة الحلب وارتفاع مستوى الأملاح، الشبق والتهاب الضرع والمرض أو عدم التداول السليم واستخدام الأجهزة غير السليمة مثل حدوث الأكسدة نتيجة نقل وضخ الحليب، كما أن مكونات الحليب لها تأثير على النوعية الحسية للحليب مثل حدوث الأكسدة للأحماض الدهنية مما تنتج الأحماض الدهنية الطيارة والالديهايدات قصيرة السلسلة وخاصة الاسيتالديهايد والكيتونات مثل الأسيتون وثنائي الخلات والمركبات الكبريتية مثل كبريتيد الهيدروجين وثنائي مثيل الكبريتيد والهيدروكربونات مثل المثيان أو اللاكتونات والمركبات النتروجينية مثل الامونيا والأمينات والكحولات مثل الميثانول والايثانول والكحولات قصيرة السلسلة.

1. الطعوم المحفزة بالحرارة Heat induced flavours: معظم الطعوم الغريبة في هذا الصنف هو الطعم المحروق scorched والطعم المتكرمل caramelized والطعم burnt والطعم المطبوخ cooked الذي تعتمد على قساوة المعاملة الحرارية فالبسترة بطريقة HTST مهمة في ظهور الطعم الكبريتي في الحليب الذي يظهر عند الخزن كما أن طعوم اللاكتونات مثل δ - dodelactone مسؤولة عن الطعوم في الحليب المسخن والمحروث فالحليب المعقم بطريقة UHT بعد التعقيم يملك طعم كبريتيد الهيدروجين والطعم المطبوخ الذي يظهر بعد 24 ساعة من خزن الحليب

المعقم كما أن الحليب المعامل بطريقة Uperization والمعبأ في كارتونات يملك طعم مطبوخ، فالطعم المسخن heated ناتج عن تكوين كبريتات طيارة وخاصة كبريتيد الهيدروجين ويمكن ملاحظة طعم stale في الحليب المبستر بسبب ارتباط العديد من التغيرات البسيطة مثل الأكسدة وتحلل الدهن مائيا.

2. **الطعوم المحفزة بالضوء Light induced flavours**: طعوم غير مرغوبة في الحليب ومشتقاته والذي تحدث اكثر في الحليب المبستر من الحليب الخام المعرض للضوء وهناك نوعين من الطعوم هي الطعوم المنشطة والطعوم المتأكسدة المحفزة بالضوء ويحدث الطعم النشط بسرعة خلال 10 دقيقة من تعريض الحليب إلى ضوء الشمس أو الضوء الصناعي والذي يقل أو يختفي بعد ذلك ويسمى burnt أو burnt feather بينما الطعم المحفز بالضوء يتطور في الحليب مع تطور الطعم المنشط ويسمى الطعم painty الذي يمكن ملاحظته في الحليب المبستر وهو ناتج بسبب اكسدة الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع المحفز بواسطة المعادن، وانتاج الطعم المتأكسد المحفز بالضوء يحتاج كميات كبيرة من الأوكسجين ولا يحدث في الحليب ما لم يتأكسد جميع فيتامين C ويمكن السيطرة عليه من تحديد محتوى الأوكسجين في العبوات ويقل بتقليل كثافة الضوء في مخازن الحليب المبستر أو التعبئة في عبوات داكنة غير شفافة ومن الطعوم الشائعة في الحليب المعرض للضوء هي burnt, sunlight ,sunshine, scorched ,mushroom, cabbage وهذه الطعوم سببها اكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية في الكلسيريدات الثلاثية الذي تحتاج كمية كبيرة من الأوكسجين وقد يكون اصل الطعوم الغريبة بعض المواد الكيمياوية مثل الحديد والنحاس عندما تتعرض للضوء الطبيعي والصناعي، فان كثافة الضوء وطول وقت التعرض والطول الموجي مسؤولة عن الطعم في الحليب.

3. **الطعم المتأكسد oxidized flavour**: وهي الطعم الناتج عن الأكسدة للجزء الدهني من الحليب وهو ناتج عن اكسدة الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع مثل C18:4,C18:3,C18:2 في دهن الحليب الذي تحفز بواسطة النحاس والحديد، ومن هذه الطعوم هي طعم الكارتون، الورق المقوى، المعدني، الشحمي، الزيتي والسمكي وهي تتطور عند خزن الحليب وتحدث في الحليب المبستر وغير المجنس ومن العوامل المؤثرة على الطعم المتأكسد في الحليب هي العلف ودرجة الحرارة للخزن ومرحلة الحلب وتداول الحليب وعمليات التصنيع. سبب الطعم المتأكسد هو مركبات الكربونيل المتكونة بسبب اكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة طويلة السلسلة والطعم الرئيسي هو 1-octan-3-one الذي يعطي الطعم المعدني وطعم الورق المقوى،

يمكن السيطرة على هذه الطعوم من خلال السيطرة على نوعية العلف وخاصة إعطاء الحيوان بعض الأعلاف الذي تملك صفات مضادة للأكسدة وتجنب تعريض الحليب إلى المعادن المحفزة للأكسدة مثل الحديد والنحاس خلال التداول والنقل وعمليات التصنيع وينتج الطعم المتأكسد من الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة مثل الكلسيريدات الثلاثية والفوسفولبيدات واسترات الكلسيرول لانتاج الالديهايدات والكيتونات والكحولات.

4. **طعوم تحلل الدهن مائيا lipolytic flavours**: وهي الطعوم الناتجة عن فعل نشاط إنزيمات اللايبيزات على الدهون لانتاج الطعم المتزنخ والبيوتريكي والطعم المر والصابوني والماعزي وهذه الطعوم ناتجة عن الأحماض الدهنية الحرة الناتجة بفعل إنزيم اللايبيز المحفز بواسطة تحلل الدهن مائيا وسببة الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة المتحررة من تحلل الكلسيريدات الثلاثية مثل حامض البيوتريك والكابرويك والكابريليك والكابريك والليوريك مع تأثير قليل للأحماض الدهنية طويلة السلسلة، حيث يصبح الحليب ذو طعم زنخ Rancid وإنزيمات اللايبيز المسؤولة عن تحلل الدهن إما أن تكون طبيعية أو ميكروبيولوجية والذي يحدث التحلل في الحليب الخام فقط لان الحليب المبستر يثبط الأنزيم ويحدث التحلل قبل عملية البسترة والسبب الرئيسي لتحلل الدهن مائيا هو التحريك للحليب خلال التداول والتجنيس والخلط للحليب المجنس مع الحليب الخام ويحدث تحلل الدهن تلقائيا spontaneous lipolysis في الحليب الذي تنتجة بعض الأبقار تحت بعض الظروف ومصدر الإنزيمات الخارجية هي البكتريا المحبة للبرودة وخاصة Pseudomonas genus والذي تحدث بعد البسترة بسبب نموها بعد البسترة.

5. **الطعوم المحفزة بالبكتريا Bacteria induced flavours**: ومن هذه الطعوم هي الطعم المر والحامض وغير النظيف فالحليب وسط ممتاز لنمو مدى واسع من الأحياء المجهرية وللظروف البيئة تأثير على عدد ونوع الأحياء المجهرية وكذلك لصحة الحيوان، الأجهزة، الأشخاص العاملين والخزن والنقل وعمليات التصنيع من العوامل المؤثرة على طعم الحليب وتظهر هذه العيوب في الحليب الخام ومن العيوب الغريبة المرتبطة مع البكتريا هي المر، الحامض، الفاكهة والباهت، طعم الفاكهة بسبب وجود Pseudomonas fragi الذي تؤدي إلى تكوين استرات الاثيل للأحماض الدهنية بفعل إنزيم esterase البكتيري.

6. **الطعوم المحفزة بالنقل Transmitted induced flavours**: سبب الطعوم الغريبة في الحليب هو نقل بعض المواد من بيئة الحليب أو الحليب مما تنتقل إليه ومنها

الطعم العلفي والأدغال والبقري والمر والحقلي وهي طعوم تنتقل إلى الحليب في الضرع عن طريق الجهاز التنفسي والهضمي ومنه إلى الدم.

7. **الطعوم المتفرقة:** ومن هذه الطعوم هي المر، الطباشيري، الملحي، الكيمياوي، الباهت، الممتص، الغريب وفقد الطراوة، معظم الطعوم الكيمياوية سببها الهالوفينولات في المطهرات والمستحضرات البيطرية والطعم المر ناتج عن بعض اللبيدات.

تقسيم الطعوم

الطعوم الفسيولوجية: مثل الطعم البقري والعلف والأدغال.

الطعوم الإنزيمية: مثل الطعم الزنخ بفعل إنزيم اللايبيز.

الطعوم الكيمياوية: مثل الطعم المتأكسد بسبب النحاس والحديد أو الطعم التلقائي أو الطعم المحفز بالاشعاع والطعم المطبوخ بسبب المعاملات الحرارية.

الطعوم الميكروبية: مثل الطعم الحامضي وغير النظيف والمر بسبب بكتريا القولون والسبحية في الحليب.

الطعوم الميكانيكية: مثل الصابوني ومواد التعقيم مثل الكلورين.

العوامل المؤثرة على طعم الحليب: هناك العديد من العوامل الذي لها تأثير على طعم الحليب والذي بعضها يكون قبل أن يترك الحليب للضرع ومن الطعوم الشاذة الذي تدخل إلى الحليب من خلال تناول العلف والأدغال والتركيب الكيمياوي ونشاط الإنزيمات الطبيعية والبكتريا الملوثة والملوثات الكيمياوية والمعاملة الحرارية والتحفيز خلال الخزن ومن هذه العوامل هي:

1. **العلف:** من اكثر العوامل تأثيرا على طعم الحليب وهو ناتج عن تناول بعض البقوليات، Lucerne, crucifers، العلف المرتفع في محتوى الدهن ينتج دهن حليب فيه طعم الكاكاو وحليب بعض السلالات ذات طعم متأكسد والمركبات الفعالة في بعض الأدغال تسبب تغيرات فسيولوجية كما أن النتريلات والايزوثايوسيانات في بعض الأعلاف تكون سامة ذات تأثير مضاد للبكتريا والذي تحور بكتريا الكرش وتغير في طعم الحليب، الأعلاف الحبوبية تحفز تكوين الأحماض الدهنية المتفرعة المثيلية مثل

4-methyl lactonic الذي تعزى إلى الطعم غير المرغوب، أن دمج methyl malonyl CoA يرفع من محتوى ايض البروتينات بدلا من malonyl-CoA خلال استطالة السلسلة وتتأثر الأغنام والماعز بواسطة الأعلاف الحبوبية اكثر من الأبقار بسبب تكوين مركبات وسطية من الأحماض الدهنية المتفرعة المثيلية.

2. **التركيب الكيمياوي**: يحدث تغير في الطعم بسبب التباين في محتوى الدهن في الحليب، فالحليب ذو 60% دهن يمكن تميزه عن الحليب ذو 3,5% دهن.

3. **الملوثات pollutants**: السبب الرئيسي للطعوم الغريبة هو الكلوروفينولات الذي تنتج عن الشوائب في قاتل الحشرات herbicides ومبيد الحشرات pesticides والمعقمات disinfectants ومن الهواء والماء الملوث وقاتل الطحالب algicides في ماء المرجل البخاري الذي تنتقل إلى الحليب ومشتقاته أما الفينول في ماء التجهيز يتفاعل مع الكلورين في معمل الألبان، الفينول نفسة نادرا ما يكون مشكلة، فأن 60 جزء بالمليون لازم لتعقيم الماء إلا أن الكلورو فينولات حوالي 10000 مرة كما أن تفاعل mesity oxide مع كبريتيد الهيدروجين أو SH وسبب mesity oxide عدم نقاوة مذيبات الأصباغ، لذلك يجب الابتعاد عن الأصباغ الحاوية كيتون ومن المركبات الفعالة في الطعم غير المرغوب في جبن كودا هي -pentan-2-mercapto 2-methyl-4-one.

4. **العوامل السامة toxic agents**: أن حصول تغير الحالة الفسيولوجية للأبقار يؤدي إلى تغيرات في طعم الحليب والأدغال والأعلاف ليس فعاله صيدلانيا فحسب، بل يمكن أن تسبب مركبات مسؤولة عن الطعم الذي ينتقل إلى الحليب، فأن cruciferae تحتوي glucosinolat أو glucossides بينما mustard oil يحتوي isothiocyanate ونتريلات، النتريلات هي مركبات سامة للحيوانات بينما isothiocyanate الذي تتفاعل مع الثايولات والأمينات الذي تملك صفات مضادة للبكتريا وهناك نوعين من الأدغال cruciferous الذي تسبب سلسلة من الطعوم بينما (Lepidium spp.) peppercress الذي تعمل بصورة غير مباشرة على هدم بعض مكونات الحليب skatole المسؤولة عن الطعم المرغوب في الزبد بينما Landcress(Coronopas didymus) تسبب الطعم المحروق scorched عند التسخين. المركبات البنزيلية مثل isothiocyanate والثايوسيانات ,disulphide,methyl sulphide, thiocyanate, nitrile بنزيل الموجودة في النباتات crushed المسؤولة عن الطعم في القشطة غير المسخنه بينما benzyl-α-toluene thiol المسؤول عن الطعم المحروق الذي يتكون من

disulphide عند اختزالها بواسطة السلفاهيدريل المتولدة خلال المعاملة الحرارية يتكون مثيل كيتون في الجبن الازرق من فعل إنزيمات العفن على الأحماض الدهنية عن طريق أكسدة بيتا وإزالة مجموعـــــة الكربوكسيل الذي لا تتكون في جبن الجدر.

5. 5- الإنزيمات: يمكن إنتاج مركبات تعطي طعم غير مقبول في الحليب ومن هذه الطعوم هو الطعم المتزنخ الذي يحدث في بداية مرحلة الحلب نتيجة فعل إنزيم اللايبيز ، كذلك إنزيم xanthine oxidase, oleinase المسؤولة عن الطعم المتأكسد التلقائي الذي تكون غير فعاله بالمعاملة الحرارية.
6. 6- التلوث الميكروبي: تعتبر الأحياء المجهرية من الأسباب الرئيسية للطعوم الغريبة في الحليب وسبب الطعم الحامضي نتيجة فعل بكتريا حامض اللاكتيك على سكر اللاكتوز أو الطعم الزنخ الناتج عن فعل إنزيم اللايبيز على الدهون المتعادلة.
7. عمليات التصنيع: درجة الحرارة العالية خلال عمليات التصنيع المختلفة تؤدي إلى تطور الطعم المتاكسد، فالبسترة وسيلة فعاله لتقليل التأثيرات التاكسدية لإنزيم البيروكسيديز والزانثين اوكسيديز حيث أن تسخين الحليب يمنع الطعم المتاكسد بسبب إنتاج مركبات وسطية مرتبطة مع الطعم المتاكسد.
8. الضوء: تعرض الحليب للضوء ناتج عن ظهور طعم متأكسد أو نشط والطعم المتاكسد ناتج عن أكسدة اللبيدات بينما الطعم النشط ناتج عن هدم البروتينات.
9. تحلل الدهن مائيا: أن التفاعلات التحليلية الذي تحدث خلال الخزن للدهون بسبب زيادة محتوى الأحماض الدهنية الحرة والتفاعلات التحليلية تحدث بفعل إنزيم اللايبيز الذي تنتجة اللايبيزات الخلوية للبكتريا Pseudomonas الذي تكون غير فعاله خلال التعقيم وبسترة الحليب بطريقة UHT بسبب تشقق الدهن مما يحصل تحرير الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من C4:0-C12:0 الذي تعطي نكهة غير مرغوبة وطعم حتى عندما توجد بتراكيز منخفضة.

مصادر الطعم في الحليب: مصادر الطعوم في الحليب هي المركبات الاليفاتية الطيارة الناتجة عن الأكسدة الذاتية، التحلل المائي وعمليات التصنيع المختلفة مثل كيتونات المثيل، اللاكتونات، مركبات الكربونيل، الالديهايدات، الأحماض الدهنية الحرة هذه المركبات مسؤولة عن الطعم والاستساغة للحليب ومشتقاته، فأن طعم الحليب هو طعوم معقدة لعدد من المركبات الذي عندما توجد بتركيز منخفض تعطي طعم مرغوب إلا انه عندما توجد بتركيز مرتفع فهي تعطي طعم غير مرغوب ناتج عن الأكسدة الذاتية، التحلل المائي

لدهن الحليب خلال الخزن غير المناسب أو تسخين الحليب بدرجة حرارة عالية ومنها هي:

1. كيتونات المثل **methyl ketones**: مواد غير متصبنه من دهن الحليب مع عدد فردي من ذرات الكربون من 3 لغاية 15 ذرة كربون الذي يزداد تركيزها في الحليب مع زيادة درجة حرارة التسخين وعملية تكوين الكيتون المثيلي الناتجة عن تحلل رابطة الاستر الذي تربط الحامض الدهني الكيتوني في الكلسيريدات الثلاثية ثم إزالة ثاني اوكسيد الكربون من الحامض الدهني وهي تمثل 0,45% من دهن الحليب محتوى الكيتون المثيلي بين0,4-1,7 ميكرومول\غم من الدهن وهي توجد في بعض منتجات الألبان وخاصة المطبوخة بالحرارة وهي مركبات مهمة في تطور الطعم المطبوخ في المنتجات الذي تستعمل فيها السمنة أو الدهن الحر وتركيز كيتونات المثيل في الحليب هي 6 جزء بالمليون واقصى تركيز لها في السمنة المسخنة هي177 جزء بالمليون ويشكل alkan-2-ones حوالي90% من الكربونيلات الأحادية وهي alkan-2-ones,alkanals,Alk-2-enals Alka-2,4-dienals في السمنه وهناك تسعة من alka-3-ones من 3 إلى 12 ذرة كربون في السمنه، تحويل الزبد إلى سمنه يسبب زيادة حادة في مستويات alkan-2-ones من 56 - 87% ومستواها في السمنه87% والذي يكون مرتفع في butter oil إلى 62% وهذه المركبات تلعب دوراً مهماً في طعم السمنه الطازجة، الصيغة التركيبية للكيتون مثيل هي CH_3-(CH_2)n-CO-CH_3 حيث ان n من 5 لغاية 20 ذرة كربون (جدول-33).
2. اللاكتونات**Lactones**: تلعب اللاكتونات دوراً مهماً في الطعم وهي ألفا، كاما لاكتونات من C6-C18 الموجودة في دهن الزبد وهذه المركبات مسؤولة عن طعم جوز الهند في دهن الزبد المخزون والحليب المبخر والقشطة المجففة والحليب الكامل المجفف وبتركيز منخفض من اللاكتونات الحرة هي أحد مكونات الطعم، فان دلتا لاكتونات من C10 إلى C12 مسؤولة عن طعم المارجرين، فأن اللاكتونات مع الأحماض الدهنية والكيتون مثيل تحفز طعم السمنه ghee في الزبد ويحتوي الحليب الطازج على كميات كبيرة نسبيا من الاكتونات الحرة إلا أن البسترة والمعاملات الحرارية تزيد من كمية وتحفيز طعم جوز الهند عند إطالة التسخين ومحتوى اللاكتونات الكلية في السمنه المسخنة هو 110 جزء بالمليون ويعد دلتا لاكتون من المكونات الأساسية وتحتوي السمنة على كميات مختلفة من delta keto acids, glycerides كمولدات للدلتا لاكتونات غير المشبعة الذي تكون enol lactones وخاصة غير المشبعة

وهناك حوالي 9 لاكتونات غير مشبعة ومتفرعة في دهن الحليب وهي مسؤولة عن طعم السمنه وهناك 44 لاكتون متجانس من دلتا وكاما لاكتونات المشبعة منها 24 لاكتون تمثل من C6 إلى C16 أو C18 أو C20 لاكتون غير مشبعة ومستوى هذه اللاكتونات في السمنه المصنعة من القشطة هو 43 جزء بالمليون و30 جزء بالمليون في السمنه و14 جزء بالمليون في الزبد ومحتوى اللاكتونات في الحليب بين70-120 ملغم\كغم من دهن الحليب وهي مسؤول عن طعم الحليب ويحتوي دهن الحليب كميات قليلة من كاما وسكما لاكتون بشكل حر وقد تكون مشبعة وغير مشبعة، مستقيمة أو متفرعة حيث أن الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الموقع4، 5 تكون لاكتونات كما ان دهن الحليب يحتوي كميات قليلة من الأحماض الدهنية الكيتونية في الموقع بيتا الذي يرتبط إلى الكلسيريدات الثلاثية الذي عندما تتحلل ثم إزالة ثاني اوكسيد الكربون تعطي كيتون مثيل ويحتوي دهن الحليب δ-decalactone,δ-dodecalactone إلا أن بعض اللاكتونات تكون مرتفعة وغير مشبعة مثل 5-hydroxy -9-dodecenoic acid lactone بتركيز 0,00005% و2,3-dimethyl-4-hydroxy hexanoic acid lactone بتركيز 0,0000005%.

3. الالديهايدات: الالديهايداتalk-2,4-dienal,Alk-2-enal,alkanal المتكونة من الأحماض الدهنية غير المشبعة المتأكسدة مثل حامض الاوليك، حامض اللينوليك وحامض الاركيدونيك، الاختلافات في كمية ونوعية الكربونيلات المتكونة تقدر الطعوم الغريبة في منتجات الألبان فأن هناك الكانالات alkanals من ذرة الكربون C7 إلى C10 والذي تعطي طعم زيتي وشحمي والالكينا تalk-2-enals الذي تعطي نكهة متأكسدة بالإضافة إلى الالكينالات C5,C6,C8 و alk-2-enal الذي تعطي نكهة شمعية ونكهة الفاكهة ثم alk-2,4-dienals الذي تعطي نكهة الجوز والبهارات وتحدث الالديهايدات بشكل حر في الحليب وهي ناتجة عن الأكسدة الذاتية لدهن الحليب وهي تتضمن ما يلي:

أ. الديهايدات مشبعة مستقيمة السلسلة ذات صيغة تركيبية $CH_3-(CH_2)n-CHO$ حيث أن n من C6 - C20 أو اكثر من ذرات الكربون (جدول –39).

ب. الديهايدات غير مشبعة وتشمل الديهايدات طويلة السلسلة أحادية الاصرة المزدوجة ذات صيغة تركيبية $CH_3-(CH_2)x-CH=CH-(CH_2)y-CHO$ (جدول–39).

ج. الديهايدات حلقية: وهي الديهايدات تماثل الأحماض الدهنية الحلقية وهي:

9,10-methylene hexa decanal , 11,12-methylene octa decana

4. الكيتونات **Ketones**: المركب oct-1-en-3-one ناتج بفعل الأكسدة الذاتية لحامض اللينوليك المسؤول عن الطعم المعدني ومعظم منتجات الأكسدة الذاتية للبيدات المسؤولة عن الطعم غير المرغوب بسبب التأثير العكسي على الطعم (جدول -39).

جدول(39) بعض الالديهايدات والكيتونات.

الصيغة الجزيئية	الالديهايدات	كيتونات المثيل	كيتونات متماثله
$C_8H_{16}O$	Octanal	2-octanone	-
$C_9H_{18}O$	Nonanal	2-nonanone	Dibutyl ketone
$C_{10}H_{20}O$	Decanal	2-decanone	-
$C_{11}H_{22}O$	Hendecanal	2-hendecanone	Dipentyl ketone
$C_{12}H_{24}O$	Dodecanal	2-dodecanone	-
$C_{13}H_{26}O$	Tridecanal	2-tridecanone	Dihexyl ketone
$C_{14}H_{28}O$	Tetra decanal	2-tetra decanone	-
$C_{15}H_{30}O$	Penta decanal	decanone 2-penta	Diheptyl ketone
$C_{16}H_{32}O$	Hexa decanal	2-hexa decanone	-
$C_{17}H_{34}O$	Hepta decanal	2-heptadecanone	Dinoctyl ketone
$C_{18}H_{36}O$	Octa decanal	2-octa decanone	-
$C_{19}H_{38}O$	Nona decanal	2-nona decanone	Dinonyl ketone
$C_{20}H_{40}O$	Eicosanal	2-eicosanone	
$C_{21}H_{42}O$	Heneicosanal	2-heneicosanone	Didecyl ketone
$C_{22}H_{44}O$	Docosanal	2-docosanone	-
$C_{23}H_{46}O$	Tricosanal	2-tricosanone	Diundecyl ketone
$C_{24}H_{48}O$	Tetracosanal	2-tetracosanal	-
$C_{25}H_{50}O$			Didodecyl ketone
$C_{27}H_{54}O$			Ditridecyl ketone
$C_{29}H_{58}O$			Ditetradecyl ketone
$C_{31}H_{62}O$			Dipenta decyl ketone
$C_{33}H_{66}O$			Dihexa decyl ketone
$C_{35}H_{70}O$			Dihepta decyl ketone

جدول(40) الالديهايدات غير المشبعة احادية الاصرة المزدوجة.

ذرات الكربون	الالديهايد	ذرات الكربون	الالديهايد
11	10-undecanal	18	Cis-11-octa decanal
14	Cis-9-tetradecanal	20	Cis-9-eicosanal
16	Cis-9-hexadecanal	22	Cis-11-docosanal
18	Cis-6-octadecanal	24	Cis-15-tetracosanal
18	Cis-9-octadecanal		

التغيرات التي تحدث لدهن الحليب

الدهن مصدر مهم في الطعم والنكهة في الحليب ومشتقاته بسبب التحلل المائي والأكسدة لدهن الحليب ومشتقاته الذي تنتج عدد كبير من مركبات الطعم والنكهة وبعض هذه التغيرات قد تكون مرغوبة أو غير مرغوبة.

أ. **التغيرات الناتجة عن الأكسدة:** معاملة الحليب بدرجة حرارة التعقيم بطريقة UHT والخزن يسبب تغيرات في التركيب الكيمياوي للدهن من الأحماض الدهنية في الكلسيريدات الثلاثية وبعد الخزن لمدة 9 اشهر بدرجة 2م و38م حيث يحصل انخفاض في محتوى حامض الاوليك، حامض اللينوليك وحامض اللينولينيك وهذه التغيرات تسبب أكسدة اللبيدات، فالأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة تنتج عدد كبير من الالديهايدات المشبعة وغير المشبعة وكميات قليلة من الكيتونات ولا يحتوي حليب UHT أي الديهايدات اليفاتية مثل الهكسانال وبعد الخزن لمدة 5 اشهر بدرجة 22 و35م تزيد من تركيز البنتانال الاعتيادي والهبتانال الاعتيادي والاوكتانال الاعتيادي ومدى هذه التغيرات تعتمد على درجة الحرارة للخزن ومستوى الأوكسجين ويرتفع محتوى النونانال الاعتيادي خلال الخزن بينما تركيز الديكانال الاعتيادي لا يحدث أي تغير واقصى تغير للهكسانال الاعتيادي يصل إلى أقصى قيمة بعد 90 يوما من الخزن بدرجة حرارة 35م بينما في درجة حرارة الغرفة يزداد التركيز عند إطالة فترة الخزن لأن محتوي الأوكسجين في الحليب يحصل بعد 90 يوما بدرجة 35م حيث يصبح الأوكسجين غير متوفر للأكسدة.

ب. **التغيرات غير التاكسدية:** يتكون كيتون مثيل من الكلسيريدات الثلاثية الذي تحدث في دهن الحليب بتركيز 0,20-0,45% من خلال تحلل مائي للدهن وتحرير ثاني اوكسيد

الكربون بوجود كميات قليلة من الماء وفي حليب UHT فأن تركيز كيتون المثيل الذي يزداد خلال الخزن والزيادة تعتمد على درجة حرارة الخزن ولا تعتمد على محتوى الأوكسجين وتركيز فيتامين C كما تنتج أحماض دهنية حرة في الحليب UHT خلال الخزن من خلال تفاعلات تحليلية تحدث خلال الخزن، فالأحماض الدهنية الحرة قصيرة ومتوسطة السلسلة من C4–C12 تنتج طعم ورائحة غير مرغوبة حتى عندما توجد بتراكيز منخفضة جدا وهذه التفاعلات سببها إنزيمات اللايبيزات المقاومة للحرارة والذي مصدرها الأحياء المجهرية المحبة للبرودة.

تقليل الطعوم الغريبة في الحليب

1. **ميكروفلورا الكرش:** هناك طريقتين لزيادة مركبات الطعم المرغوب في الحليب باستعمال بكتريا الكرش أحدهما استعمال علف أو مضافات علفية لزيادة نشاط بكتريا الكرش وزيادة مباشرة في عدد البكتريا المسببة للطعم في الكرش بالإضافة إلى البكتريا اللازمة للكرش في فترات منتظمة خلال الحلب.
2. **التغذية الخاصة:** الأعلاف الخضراء في الربيع والصيف لها تأثير مقيد على طعم الحليب بعض الأعلاف تعطي طعوم طبيعية ومرغوبة للحليب مقارنة مع العلف الجاف.
3. **الوسائل الإنزيمية:** الفعل الإنزيمي في الحليب له علاقة مع الطعم غير المرغوب حيث تستعمل الإنزيمات بطريقة فعاله لإدامة طعم الحليب، فأن إنزيم SH-oxidase فعال في تثبيط الطعم المطبوخ.
4. **الوسائل التكنولوجية:** البسترة تقلل من طعم العلف وتطوير الطعم المطبوخ، فالبسترة بدرجة 80م من الوسائل الفعالة في تقليل التأثيرات التاكسدية لإنزيماتxanthine oxidase lactoperoxidase بسبب إنتاج مركبات لها علاقة بالطعم المطبوخ. الفعل المثبط لبعض مركبات thiosulphate, thiosulphonate تجاه الطعم المطبوخ في الحليب المسخن وتسخين الحليب يمنع الطعم المتأكسد، إضافة كميات قليلة من السستين قبل التسخين يقلل من الطعم المطبوخ في الحليب المسخن.
5. **ظروف الحلب:** يمكن منع الطعوم الغريبة في الحليب خلال الحلب والإنتاج من خلال الحلب تحت ظروف صحية عالية وضرورة الاهتمام بنظافة وتعقيم الضرع وعدم استخدام الأجهزة والمعدات الحاوية نحاس أو حديد سواء في المعمل أو الحقل، وحماية

الحليب من التعرض لأشعة وضوء الشمس وعدم الحلب في الأجواء المغبرة وغير الاعتيادية.

6. **العلف:** يجب تجنب إعطاء الأعلاف الحاوية مواد لها القدرة أن تؤثر على طعم الحليب بعد عملية الحلب وعدم إعطاء الحيوان أعلاف حاوية على الأتربة أو مجمدة أو حاوية فطريات وتجنب إعطاء الحيوان أعلاف ذات طعم غير مرغوب قبل 3-4 ساعات من الحلب.
7. **ظروف التصنيع:** يجب حفظ الحليب بدرجة حرارة منخفظة وعدم حفظ الحليب بدرجة الانجماد ويجب خزن الحليب لفترة قصيرة من الزمن وعدم خلط الحليب المسخن مع الحليب الخام.

الطعوم في منتجات الألبان

1. **طعم الجبن:** هناك اكثر من 200 مركب طيار ثم التعرف عليها في الجبن والمسؤولة عن الطعم وهي توجد بتراكيز منخفضة ومن المركبات المسؤولة عن الطعم والنكهة في الجبن هي اللبيدات والأحماض الدهنية والعديد من الاجبان تحتوي نفس مركبات الطعم إلا إنها تختلف من حيث تراكيزها ونسبتها ومن المركبات الأساسية للطعم في الاجبان هـب الالديهايدات، الكيتونات، الأحماض الدهنية الحرة، اللاكتونات، الايثرات والهيدروكربونات.
2. **طعم الحليب المعقم:** لوحظ وجود مركبات 2-nonanone 2- , 2 – heptanone tridecanone, benzaldehyde, 5-decalactone, benzathiazole ,amino acetophenone في الحليب المعقم ولوقت عملية التعقيم ودرجة الحرارة لها تأثير على تركيز المركبات الطيارة في حليب UHT وتحدث تغيرات في الطعم خلال الخزن لها علاقة مع درجة حرارة التصنيع ودرجة حرارة الخزن الذي تحتوي propanal,pentanal ,sulphide hexanal كما توجد هناك وجود δ- decalactone, δ-dodecalactone الذي لها علاقة مع طعم جوز الهند في حليب UHT المخزون.
3. **منتجات الألبان المتخمرة:** المنتجات المتخثرة بواسطة المزارع البكتيرية الذي تعود إلى جنس leuconostoc تنتج مركبات مهمة نتيجة التحلل المائي للدهنlipolysis الذي تعطي الديهايدات وكحولات أولية ومركبات كبريتية الذي تساعد في تطور الطعم المميز في منتجات الألبان المتخمرة.

4. طعم الحليب الخام: يحمل الحليب الخام بعض الطعوم بسبب استحلاب الدهن في الحالة الغروية السائلة فهو ذات طعم باهت بسبب وجود مركبات الطعم الطبيعي.
5. الحليب المجفف: تركيز وتجفيف الحليب يعطي طعم يختلف عن الطعم الطبيعي الموجود في الحليب بسبب وجود الهيدروكربونات والكحولات والالديهايدات والكيتونات والأحماض الدهنية والاسترات واللاكتونات الذي تكون مسؤولة عن الطعم المثالي للحليب المجفف.
6. القشطة والزبد: طعوم القشطة الحلوة والزبد المصنع منها سببه الحليب والمعاملات الحرارية بينما في القشطة المنضجة سببها الإنزيمات الميكروبية الذي تلعب دوراً مهماً في تطور الطعم، فالزبد الذي يحتوي هيدروكربونات، كحولات، الديهايدات، كيتونات، أحماض دهنية، ثنائي الخلات الأسيتون والاسيتوين.
7. السمنة: تتميز السمنة بطعمها الخاص ومصدر مركبات الطعم هي الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من C12:0 – C4:0 والكيتون مثل alkan-2-one من 3 إلى 15 ذرة كربون واللاكتونات، الالديهايدات، الكيتونات والكحولات الذي مصدرها دهن الحليب بسبب الأكسدة الذاتية والحرارة.

الصفات الفيزياوية والخواص الكيمياوية للدهن والأحماض الدهنية في الحليب

يتميز دهن الحليب ببعض الصفات الفيزياوية والخواص الكيمياوية الذي تميزة عن الدهون الأخرى سواء كانت حيوانية أو نباتية وتشمل الخواص والصفات لدهن الحليب بما يحتويه من أحماض دهنية ودرجة عدم تشبع للأحماض الدهنية وقابلية تطايرها مع البخار ومدى ذوبانها بالماء أو الكحول حيث أن تلك الصفات تعتمد على حجم الحبيبات، الطبقة السطحية، وجود بلورات الدهن بالإضافة إلى تأثير العوامل الخارجية قبل التحريك، دمج الهواء، قابلية ثبات الحبيبات لتكوين طبقة قشطه وتجمع الحبيبات وتماسكها والتلاصق والتفكك وعلاقتهما مع طاقة التداخل بين الحبيبات ثم صفات الغلاف تعتمد على التصنيف الكيمياوي للدهون لأن كل صنف من الدهون يتألف مع عدد مختلف من الجزيئات وتختلف مكونات الأحماض الدهنية من صنف لاخر لانه عامل مهم في تقدير صفات الدهن ومن الصفات الفيزياوية هي الوزن النوعي، معامل الانكسار، نقطة الانجماد، نقطة الانصهار، درجة الغليان، قابلية الذوبان، قابلية التطاير، التوصيل الحراري، الصفات الضوئية، الشد السطحي، تعدد الأشكال، المتشابهات أو التناظر، امتصاص الطيف، امتصاص الروائح، اللزوجة، عدم ثبات الدهن، تبلور الدهن والتحلل المائي بينما الخواص

الكيمياوية هي رقم التصبن، رقم الاستله، رقم الحامض الرقم اليودي، رقم بولنسكي، رقم ريجارت – ميسيل، رقم كرشنر، رقم البيروكسيد، الأملاح، العوامل المرطبة والمنظفة، تكوين الاستر، الأكسدة، التزنخ، الهدرجة، إضافة الهالوجينات والاستله.

1. **الوزن النوعي أو الكثافة:** تختلف كثافة دهن الحليب مع تركيب الأحماض الدهنية للكلسيريدات الثلاثية ومع طبيعة وكمية المواد غير الكلسيريدية الموجودة في دهن الحليب وكذلك مع درجة الحرارة ثم الحالة الفيزياوية للدهن حيث أن هناك علاقة بين حجم حبيبة الدهن والكثافة فالحبيبات الدهنية الصغيرة تملك نسبة عالية من المواد الممدصة سطحيا مثل الفوسفولبيدات من الكبيرة أي أن الكثافة تختلف مع التركيب الكيمياوي للدهن ويقدر الوزن النوعي لدهن الحليب بواسطة قنينة الكثافة أو زجاجة اسبرنجل وعند استعمال قنينة الكثافة تجفف تماما ثم توزن فارغة وليكن وزنها(أ) ثم تملأ القنينة بالماء المقطر المغلي والمبرد إلى درجة 20م مع ملاحظة ملئ القنينة ومنع وجود فقاعات هوائية بداخلها ثم تغلق ثم تجفف ومكن ثم توزن وليكن الوزن (ب) حيث أن عينة الدهن يجب أن تصهر بدرجة 40م وليكن الوزن (ج) ثم يحسب الوزن النوعي للدهن كالأتي:

الوزن النوعي للدهن = ج-أ \ (ب-أ)(1+ 0.000025 × 20) حيث أن0,00005 هو معامل تمدد الزجاج وعند استعمال أنبوبة اسبرنجل يوضع فيها الدهن بدرجة 50م ويحسب الوزن النوعي على درجة15,5م بالمعادلة التالية:

الوزن النوعي بدرجة15,5م = الوزن النوعي بدرجة الاختبار+ مقدار التغير في الوزن، لكل اختلاف في درجة الحرارة مقداره درجة مئوية واحدة × (درجة حرارة الاختبار 15,5م) يكون معامل دهن حليب الأبقار هو0,000617 باستعمال قنينة الكثافة ويحسب الوزن النوعي بقسمة وزن حجم من الدهن عند درجة 40م على وزن حجم مساوي له من الماء المقطر عند درجة 20م ويكون الوزن النوعي لدهن الحليب بدرجة 70م هو 0,93 بينما في درجة من 135 ف إلى 140 ف هو0,892.

2. **درجة الغليان:** تزداد درجة غليان الأحماض الدهنية لدهن الحليب مع زيادة طول السلسلة لأن درجة الغليان تمثل انصهار الاستر وتكون 30م أو اقل حيث يكون الاستر اكثر ثباتا من الحامض نفسة وغالبا ما يستعمل الاستر في التقطير الجزئي (جدول-41).

جدول(41) درجة غليان الأحماض الدهنية لدهن الحليب.

الحامض الدهني	درجة الغليان فهرنهايت	مئوية	الحامض الدهني	درجة الغليان (م)
حامض بيوتريك	326.3	163.5	حامض فاليريك	186.0
حامض الكابرويك	395.6	202.0	حامض انانتيك	223.0
حامض كابريليك	459.5	237.5	حامض بيلاركونيك	256.0
حامض كابريك	515.1	268.4	Hendecanoic acid	284.0
حامض ليوريك	437.0	225.0	Tridecanoic acid	140.0
حامض ميرستيك	482.0	250.5	Dentadecanoic acid	158.0
حامض بالمتيك	419.0	215.0	ماركاريك	175.0
حامض ستياريك	721.4	383.0		
حامض الاوليك	546.8	286.0		

3. **درجة الانجماد:** لدهن الحليب اكثر من درجة انجماد واحدة لأنه يتركب من كلسيريدات مركبة وتتوقف درجة الانجماد على الكلسيريدات الداخلة في تركيب الدهن وتقاس درجة الانجماد باستعمال جهاز Jakova .
4. **درجة الانصهار:** دهن الحليب لا يملك درجة انصهار حقيقية لأنه خليط من مركبات مختلفة حيث أن درجة انصهار الدهن تعتمد على تركيب الدهن من حيث الأحماض الدهنية مثل الوزن الجزيئي، عدد ونوع المتشابهات أو المتناظرات، درجة عدم التشبع، طول السلسلة والتفرع (جدول –42).

جدول(42) درجة الانصهار للأحماض الدهنية المختلفة في دهن الحليب.

ذرات كربون	ف	ذرات كربون	ف	ذرات كربون	ف	ذرات كربون	ف
3	-2.8	10	31.3	17	61.3	24	84.2
4	-6.6	11	29.3	18	69.7	25	83.5
5	34.5	12	46.4	19	69.4	26	87.5
6	-2.4	13	41.8	20	76.1	27	87.6
7	-7.5	14	56.2	21	75.0	28	90.6
8	16.3	15	52.5	22	80.0	29	90.9
9	12.5	16	63.5	23	79.6	30	93.6

الأحماض الدهنية مع عدد زوجي من ذرات الكربون والعدد الفردي تبين زيادة خطية مستقيمة لدرجة الانصهار مع الوزن الجزيئي حيث أن درجة الانصهار تتراوح من- 7,9م لحامض البيوتريك إلى 90 م لحامض مونتانيك ذو 28 ذرة كربون، وجود التفرع أو الأواصر المزدوجة يقلل من أو يسبب انخفاض درجة الانصهار حيث يكون الشكل المتناظر ذو درجة انصهار اقل من الشكل غير المتناظر، دهن حليب الأبقار ينصهر بدرجة حرارة 33م وهناك تباين بين 29 لغاية 36م اعتمادا على نسبة الدهن ومحتوى الأحماض الدهنية فيه لأن كل حامض دهني يملك درجة انصهار معينة، ومن العوامل الذي لها تأثير على درجة الانصهار تتضمن الوزن النوعي، عدد مواضع الالكيل، عدد ومواقع الأواصر المزدوجة، الشكل الهندسي للأحماض الدهنية غير المشبعة، عدد ونوع المتناظرات، درجة عدم التشبع، طول السلسلة، نسبة الأحماض الدهنية، نسبة الدهن في الحليب، حامض الاوليك والبيوتريك مسؤولة عن صلابة الدهون لأنها تملك درجة انصهار 5م – 7م على التوالي بينما حامض البالمتيك والستياريك مسؤولة عن صلابة الدهن لأنها تملك درجة انصهار 61م و 65م على التوالي حيث تتأثر درجة الانصهار لدهن الحليب بتركيب دهن الحليب وزيادة محتوى حامض الاوليك والبيوتريك الذي تخفض درجة الانصهار للدهن بينما زيادة البالمتيك، الستياريك ترفع من درجة انصهار دهن الحليب، ونعومة الزبد لها علاقة بطراوة وصلابة دهن الحليب حيث ترتبط درجة انصهار الدهن مع درجة تصلب الدهن وهي درجة الحرارة الذي يظهر فيها الدهن صلب واغلب كلسيريدات الدهن في الحليب تتصلب بدرجة 50-53,6 ف أي10-12م كما أن درجة الانصهار تقل مع زيادة التفرع، التناظر وكذلك مع عدد الأواصر المزدوجة وتكوين جزيئات ثنائية dimer.

5. تعدد الأشكالPolymorphism: بعض اللبيدات تتبلور بأشكال مختلفة حيث أن هنـك وجود شكلين أو ثلاثة أشكال بلورية مختلفة للأحماض الدهنية في دهن الحليب الذي تعتمد على درجة وتبلور المذيب إلا أن هناك شكل واحد يكون ثابت كليا في ظروف معينه حيث أن اللبيدات تتحول من شكل لآخر لأن تلك البلورات تملك درجات انصهار مختلفة الذي تزداد مع زيادة قابلية الثبات حيث أن أحد هذه الأشكال يكون اكثر ثبات من الأخرى لان عندما درجة الحرارة قريبة من درجة الانصهار ويعبر عن تلك الأشكال α, β^-, β حيث تزداد درجة الانصهار من $\alpha \longrightarrow \beta^- \longleftarrow \beta$ حيث أن الشكل ألفا اقل ثبات من الأشكال الأخرى بينما الشكل β اكثر ثبات من الأشكال الأخرى إلا انه في بعض الكلسيريدات الثلاثية، فأن الشكل β^- يملك درجة انصهار عالية عند التبريد السريع للدهن لأنه عند التبريد السريع، فأن الشكل ألفا يكون

غير ثابت حيث ينتج عكسيا من السوائل الذي لاتزال غير مرئية وها القدرة على الدوران وتكوين سلاسل سداسية أما في الشكل β أما ترسيب السلاسل بشكل ثماني وتزداد قابلية سرعة الثبات عندما مستوى كل سلسلة يصبح متوازي الذي يحدث عند إعادة ترتيب لأشكال من ¯β إلى أن سرعة نقل تعدد الأشكال تعتمد على طول السلسلة الذي تكون اكثر للسلاسل القصيرة (جدول–42).

جدول(42) درجات انصهار بعض الكلسيريدات النقية.

الكلسيريدات	الشكل ألفا	الشكل ¯B	الشكل بيتا
كابرلين ثلاثي	51.0	-18.0	10.0
كابرين ثلاثي	-10.5	17.0	32.0
لورين ثلاثي	15.0	34.5	46.5
ميرسيتين ثلاثي	33.0	46.0	58.0
بالمتين ثلاثي	45.0	56.5	66.0
ستيرين ثلاثي	54.7	64.0	73.3

وجود الأحماض الدهنية طويلة السلسلة في الدهن يمكن أن تسلك ظاهرة تعدد الأشكال أي أن وجود اكثر من شكل بلوري بسبب الفروقات في الترتيب الجزيئي، فالأشكال المختلفة تملك بلورات مختلفة مع درجات انصهار مختلفة إلا انه هناك شكل واحد فقط يكون ثابت بينما الأشكال الأخرى تكون متغيرة الذي تتحول الى شكل ثابت.

6. **قابلية الذوبان:** يكون دهن الحليب غير ذائب في الماء، بل يمتص حوالي 0,2% من الماء ويكون ذائب في مذيبات الدهون مثل الايثر، البنزين، الأسيتون، كحول أميلي ساخن، كلسيرول كلوروفورم، حيث تكون قابلية الذوبان في الهواء 8,7 مل\100غرام دهن وفي الأوكسجين 2,8 مل لكل 100غرام دهن وفي النتروجين5,9 مل\غرام دهن بدرجة حرارة الغرفة إلا أن الدهون تكون قليلة الذوبان في الكحول الاثيلي والمثيلي، قابلية الذوبان في الماء تعتمد على طول السلسلة للأحماض الدهنية، درجة الحرارة، الوزن الجزيئي، عدم التشبع، وجود المجاميع الثانوية مثل الكيتونية الهيدروكسيلية، درجة الانصهار، درجة الغليان أي ان حامض البيوتريك والكابرويك اكثر قابلية ذوبانا في الماء من الأحماض الدهنية مع زيادة عدد ذرات الكربون حيث تقل قابلية

الذوبان مع انخفاض درجة الحرارة، الارتفاع في الوزن الجزيئي، زيادة طول السلسلة وتزداد قابلية ذوبان الدهن مع ارتفاع درجة الحرارة (جدول –44).

جدول(44) العلاقة بين درجة الحرارة، الدهن وقابلية الذوبان في الماء.

درجة الحرارة	قابلية الذوبان	درجة الحرارة	قابلية الذوبان	درجة الحرارة	قابلية الذوبان
10	0.11	50	0.24	90	0.41
20	0.14	60	0.27	100	0.46
30	0.17	70	0.32		
40	0.20	80	0.36		

7. اللزوجة: هناك تباين في لزوجة دهن الحليب بسبب الفروقات في محتوى الدهن من الأحماض الدهنية المختلفة الوزن الجزيئي الذي يكون جزء منها صلب والآخر سائل بدرجة حرارة 20م أي أن هناك فرق في اللزوجة بمقدار 7%.
8. التوصيل الحراري: يكون التوصيل الحراري لدهن الحليب حوالي $4x10^{-4}$ سعرة/سم. ثا بدرجة حرارة الغرفة والتوصيل الحراري يعتمد على درجة حرارة الدهن.
9. التوصيل الكهربائي: التوصيل الكهربائي لدهن الحليب اقل من 12-10 اوم/سم.
10. معامل الانكسار: يقدر معامل انكسار دهن الحليب بواسطة جهاز معامل الانكسار يتراوح بين1,4538 –1,4578 الذي يعتمد على نوع وكمية الدهن في الحليب، الوزن الجزيئي، درجة عدم التشبع، مكونات الأحماض الدهنية وهو يعطي فكرة حول التركيب الجزيئي، طبيعة السلسلة الكربونية، عدد الأواصر المزدوجة في جزيئة الدهن والمتناظرات الهندسية في الأحماض الدهنية وتقديره دليل للكشف عن غش الدهن، أساس تقدير معامل الانكسارهو أن درجة انكسار الشعاع المار خلال سائل أو جسم صلب شفاف تكون صفة مميزة لجزيئات السائل أوالجسم الصلب ففي حالة دهن الحليب يمكن تقدير معامل الانكسار بدرجة حرارة 40م حيث يكون معامل انكسار دهن الحليب منخفض مقارنة مع معامل انكسار الزيوت والدهون الأخرى بسبب زيادة الكلسيريدات المشبعة للأحماض الدهنية ذات سلاسل الكربون قصيرة السلسلة في دهن الحليب عند استعمال جهاز معامل الانكسار من نوعAbbe فأنه يضاف أو يخصم0,000365\درجة حرارة أعلى أو اقل من 40م ويمكن حساب معامل الانكسار(مع) لدهن الحليب من المعادلة التالية:

مع = مع عند القراءة + ثابت × (درجة الحرارة عند القراءة –40).

يقل معامل الانكسار للدهن مع ارتفاع درجة الحرارة (جدول-45) الذي يبين العلاقة بين درجة الحرارة ومعامل الانكسار لدهن الحليب.

جدول(45) العلاقة بين درجة الحرارة ومعامل الانكسار.

الحرارة (م)	معامل الانكسار	الحرارة(م)	معامل الانكسار	الحرارة(م)	معامل الانكسار
10	1.465	40	1.454	70	1.444
20	1.462	50	1.451	80	1.440
30	1.458	60	1.447	90	1.436

11. **امتصاص الطيف:** مجموعة الكربوكسيل في الأحماض الدهنية الحرة تمتص الضوء للأشعة فوق البنفسجية القصيرة فالأحماض الدهنية مع أواصر مزدوجة تبين أقصى امتصاص في طول موجي 200 ملي ميكرون ووجود اصرتين مزدوجة من نوع مرتبط تزيد من الطول الموجي إلى 234 ملي ميكرون أما الثلاثية الأواصر المزدوجة المرتبطة إلى 268 ملي ميكرون أما رباعية الأواصر المزدوجة إلى 315 ملي ميكرون والخماسية إلى 346 ملي ميكرون والسداسية في طول موجي 374 ملي ميكرون وعلى هذا الأساس يمكن أن يستعمل للكشف عن وجود الأحماض الدهنية المرتبطة وتقدير تركيزها.

الطول الموجي بالميكرون = 10^4\ طول الموجة (سم) حيث ان 1م = 1سم^2=10^6 ميكرون =10^9 ملي ميكرون = 10^{10} انكستروم.

12. **امتصاص الروائح:** دهن الحليب يمتص الروائح الطيارة لذلك يجب عدم خزن الحليب، القشطة، الزبد قرب مصدر الروائح الطيارة الذي تساعد في ظهور طعم غير مرغوب فيها.

13. **قابلية التطاير في البخار:** الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من كربون 4 لغاية 8 الذي يمكن تبخرها بواسطة مرور البخار خلال محاليلها إلا أن الزيادة في طول السلسلة أو عدم التشبع تقلل من قابلية التبخر لذلك فأن الأحماض الدهنية طويلة السلسلة أو غير المشبعة لا تكون طيارة بالبخار.

14. التناظر: الأحماض الدهنية غير المشبعة تكون متشابهات موقعية وهندسية، المتشابهات الهندسية ناتجة عن دوران الجذور حول محور الاصرة المزدوجة إذا كان كلا الجذور المتشابهة تقع على جانب واحد من محور الاصرة المزدوجة، فأن المركب يكون متناظر cis أما إذ أكانت الجذور المتشابهة في الجانب المعاكس من محور الاصرة المزدوجة فأن محور سلسلة الحامض الدهني لا تنحني ويكون غير متناظر trans أما المتشابهات الموقعية تحدث بسبب تباين في مواقع الاصرة المزدوجة في الجزيئات، المتشابهات الموقعية المختلفة تملك نفس العدد من الأواصر المزدوجة إلا إنها تختلف فقط في موقع الاصرة المزدوجة في سلسلة الكربون (جدول-46)، يحتوي دهن الحليب C18:1 بينما المناظر له بيلاركونيك يكون اقل من1%، تركيز الأحماض الدهنية من الشكل غير المتناظر ترتفع في الصيف اكثر من الشتاء حيث أن التغذية على فول الصويا تنتج نسبة عالية من الأشكال غير المتناظرة من الكربون C18:2 الذي تنتج أشكال غير متناظرة وبكميات قليلة جدا في دهن الحليب.

جدول(46) موقع الاصرة المزدوجة في الأحماض الدهنية غير المشبعة.

موقع الاصرة المزدوجة	ذرات الكربون
9	C10:1
Cis-9,11 , trans-9,11	C12:1
Cis-5,cis-6,cis-7,cis-8,cis-9 , trans-9 ,trans- 13	C14:1
	C15:1
Cis-5,cis-6,cis-7,cis-8,cis-9,cis-10,cis-11,cis-12,cis-13 , trans-5,trans-6,trans-7,trans-8,trans-9,trans-10,trans-11,trans-12,trans-13,trans-14	C16:1
Cis-6,cis-7,cis-8,cis-9,cis-10,cis-11,cis-12	C17:1
Cis-7,cis-8,cis-9,cis-10,cis-11,trans-6,trans-7,trans-8,trans-9,trans-10,trans-11,trans-12,trans-13,trans-14,trans-15,trans-16	C18:1
Cis-9,12 ; cis-15,19; cis-10,15 ;cis-11,15 ; cis-8,15; cis-8,12 ; cis-7,12 ; trans-7,12 ; cis-6,15 ; cis-6,12 ; cis-11,trans-16 or cis-16,trans-11 , trans-11; cis-10,trans-16 or trans-10 ,cis-16 ; cis-9,trans-15 or trans-9,cis15: cis-9,trans-16 or trans-9 ,cis-16 ; trans-12,trans-16 or trans-11,trans-15 or trans-10,trans-16 or trans-10 ,trans-15or trans-9,trans-16 or trans-9 ,trans-15 or trans-9 ,trans-13	C18:2
Cis-9,12,15	C18:3
All cis	C20:4
All cis	C20:5
All cis	C22:4
All cis	C22:5

15. **تبلور دهن الحليب:** تبلور الدهن من الظواهر الطبيعية المعقدة لدهن الحليب لأن تبلور الدهن يقدر قابلية الثبات الفيزياوي لحبيبات الدهن، تبلور الدهن له تأثير على صفات دهن الحليب وخاصة الصفات الفيزياوية للدهن لن التبلور له تأثير على حساسية الحبيبات الدهنية للخض والتكتل ثم سرعة تكوين طبقة القشطة، تبلور دهن الحليب يتضمن تكوين نويات ثم نمو تلك النويات الذي تعجل من تبلور الدهن ومن العوامل الذي لها تأثير على التبلور هي التبريد، التركيب الكيمياوي للدهن وكمية الدهن ومن اكثر العوامل تأثيراً هو التبريد حيث انه يؤثر على مدى تكوين البلورات لان سرعة تكوين النويات والتبلور تزداد مع انخفاض درجة الحرارة.
16. **عدم ثبات الدهن:** هناك أنواع مختلفة من التغيرات الفيزياوية في دهن الحليب الذي تحدث تلقائيا في الحليب بسبب تجمع وتماسك وتلاصق حبيبات الدهن مما تجعل مستحلب الدهن في الحليب غير ثابت بسبب عدم الحركة البراونية للحبيبات الدهنية مع بعضها البعض الآخر كما يسبب عدم تكوين طبقة القشطة كلما زاد محتوى الدهن في الحليب يزيد من تماسك الحبيبات خلال التحريك، تماسك الحبيبات الدهنية يؤدي إلى تكوين طبقة القشطة بسرعة عالية ثم تكوين حبيبات زبد في منتجات الألبان خلال عملية الخض كما يكون مهم خلال خفق القشطة وتجميد الايس كريم ومن العوامل المؤثرة على ثبات الدهن في الحليب هي:

أ. **التحريك:** له تأثير على سرعة الجريان، صلابة الدهن خلال التحريك بسبب زيادة التماسك.

ب. **درجة الحرارة:** لها تأثير على نسبة الدهن الصلب، فالتبريد الأولي يزيد من صلابة حبيبات الدهن ثم تبريد وتدفئة ثم تبريد الذي تزيد من اللزوجة لان سرعة تماسك الدهن أسرع بدرجة الحرارة المرتفعة.

ج. **محتوى الدهن:** ارتفاع محتوى الدهن تزيد من سرعة تماسك الحبيبات الدهنية خلال التحريك بسبب اقتراب الحبيبات الدهنية إلى بعضها البعض الآخر خلال التحريك عند ارتفاع محتوى الدهن.

د. **تكوين طبقة القشطة:** تسبب تماسك قليل لحبيبات الدهن بسبب تماسك الحبيبات السائلة لأن الحبيبات الدهنية تتجمع في الطبقة السطحية.

ه. **الانجماد:** يسبب تماسك جزئي للدهن بسبب تلف الحبيبات الدهنية بفعل البلورات الثلجية المتكونة.

و. **غلاف حبيبة الدهن:** لها تأثير على قابلية الثبات والتماسك لأن ذلك له تأثير على الشد السطحي بين الدهن والبلازما.

17. **التزنخ:** هو تطور الطعم والرائحة غير المرغوبة في دهن الحليب عندما يتعرض إلى الضوء، الرطوبة، الجو، درجة الحرارة الذي تسبب تغيرات تاكسدية أو تحليلية للدهن يطلق عليها بالتزنخ التاكسدي أو التحليلي ومن العوامل المساعدة للتأكسد هي الحديد، النيكل والنحاس بينما التزنخ التحليلي ناتج عن تحلل مائي للدهن لتكوين أحماض دهنية حرة، كلسيرول كلسيريدات أحادية وثنائية وغالبا ما يحدث التزنخ بوجود إنزيمات محلله للدهون مثل اللايبيزات.
18. **الأكسدة:** تحدث الأكسدة في الأحماض الدهنية غير المشبعة للدهون بواسطة الهواء لتنتج أحماض دهنية قصيرة السلسلة، الديهايدات، كحولات وبيروكسيدات مما يؤدي ذلك إلى تلف الدهون ويمكن منع الأكسدة الذاتية في دهن الحليب بواسطة فيتامين E.
19. **إضافة الهالوجين:** معاملة الدهون مع الايودين، البرومين والكلورين، فأن الأحماض الدهنية غير المشبعة تمتص ذرات الهالوجين في الاصرة المزدوجة في الدهن، حيث تضاف ذرة واحدة من الهالوجين الى كل جانب من الاصرة المزدوجة لإنتاج الكلسيريدات الهالوجينية.
20. **الهدرجة:** هي العملية الذي تؤدي إلى تحويل الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى الأحماض الدهنية المشبعة وصلبة وهذه العملية تحدث بوجود النيكل، غاز الهيدروجين وتحدث تحت ضغط، يمكن تحويل الكلسيريدات غير المشبعة إلى كلسيريدات مشبعة بواسطة إضافة هيدروجين إلى الاصرة المزدوجة للأحماض الدهنية عند معاملتها مع هيدروجين جزيئي بدرجة 150 – 220م تحت ضغط مرتفع بوجود النيكل أو البلاديوم كعوامل مساعدة، هذه العملية تزيد من درجة انصهار الدهن.
21. **التصبن:** التحلل المائي للدهن بواسطة القلوي يعرف بالتصبن يعطي كلسيرول واملاح قلوية للأحماض الدهنية الذي تعرف بالصابون ويتم ذلك عند غليان الدهن مع قواعد نتروجينية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ويمكن فصل الصابون عند إضافة الملح.
22. **التحلل المائي:** التحلل المائي للدهون مع إنزيم اللايبيز ينتج أحماض دهنية مع كلسيرول حيث يتم تشقق الدهون في خطوات من الكلسيريدات الثلاثية إلى ثنائية ثم إلى أحادية واخيراً كلسيرول مع أحماض دهنية حرة وهو يعمل بدرجة حرارة من صفر إلى 40م.

23.الاسترة: عندما الكلسيريدات تحتوي أحماض دهنية هيدروكسيلية في الجزيئات، فأن مجاميع الهيدروكسيل للأحماض الدهنية تتفاعل مع الحليك اللامائي مما تنتج كلسيريدات استيلية.

24.رقم الحامض: هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الدهون ويعبر عنها بحامض الاوليك وتقدر وتقدير قيمته 3% أحماض دهنية حرة يعبر عنها حامض الاوليك.

رقم الحامض = مل تسحيح × 0.056 x 1000 \ وزن العينه

ارتفاع رقم الحامض يشير إلى تزنخ دهن الحليب لأن دهن الحليب يملك رقم حامض من0,35-0,45 وهناك تباين واسع جدا في محتوى الأحماض الدهنية لأن التحليل المائي للدهن بفعل إنزيمات اللايبيز تحرر أحماض دهنية حرة في الدهن الطبيعي الذي تلعب دوراً مهماً في تزنخ الدهن لذلك فأن رقم الحامض يقدر عدد الأحماض الدهنية الحرة الناتجة عن تزنخ الدهن أي ان رقم الحامض يكشف عن مدى التحليل المائي للدهن وتحرير الأحماض الدهنية الحرة.

25.رقم التصبن: هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الدهن وهو يتراوح بين210-233 لدهن الحليب بينما لزيت جوز الهند 250، زيت الزيتون200، زيت فول الصويا 192 وهو دليل على الوزن الجزيئي للأحماض الدهنية الموجودة في دهن الحليب سبب انخفاض رقم التصبن في دهن الحليب هو ارتفاع محتوى الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة مقارنة مع الزيوت النباتية الذي تحتوي على أحماض دهنية طويلة السلسلة وكل حامض دهني في الكلسيريد الثلاثي يستعمل جريئة واحدة من هيدروكسيد البوتاسيوم لكي يتصبن لذلك فان كمية هيدروكسيد الصوديوم المستعمل بواسطة غرام واحد بتناسب طرديا مع معدل الوزن الجزيئي او حجم الحامض الدهني الموجود في الدهن ويتم التقدير بواسطة تحليل الدهن في زيادة من محلول قلوي كحولي0,5 عياري ثم معادلة القلوي الزائد مع حامض عياري كالآتي:

رقم التصبن = المقارنه – التجربه \100 ×عيارية الحامض × 56 × 1000\ وزن العينه

26.**الرقم اليودي**: هو عدد غرامات اليود الممتصة بواسطة 100غرام من الدهن تحت الظروف القياسية ويتراوح من 26-35 وهو منخفض مقارنة مع الدهون الأخرى بسبب انخفاض محتوى الأحماض الدهنية غير المشبعة في دهن الحليب، الرقم اليودي لزيت جوز الهند من 6- 10 ولزيت الزيتون من 80 –88 ولزيت بذور القطن من 103 – 116 والزبد من 30-34 والشحم من 35 – 40، يلاحظ من ذلك بان زيت جوز الهند يحتوي اقل من الأحماض الدهنية غير المشبعة بينما زيت بذور القطن يملك اكثر يليه زيت الزيتون السبب في ارتفاع الرقم اليودي ناتج عن وجود أواصر مزدوجة غير مشبعة لان الأواصر المزدوجة ترتبط مع الايودين لأن كمية الايودين الممتصة تعتمد على قابلية أو درجة عدم التشبع، فأن الرقم اليودي يعطي فكرة عن قياس الأحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الدهن لأن جزيئة واحدة من مركبات الهالوجين تمتص بواسطة رابطة غير مشبعة وهو يعبر عن العدد المكافئ من الغرامات الممتصة بواسطة 100 غرام من الدهن وهو يشير إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة في الدهون والزيوت.

رقم ريجارت – ميسيل = 110\100 × (المحلول القلوي اللازم للدهن – المحلول القلوي اللازم للمقارنه)

27.**رقم ريجارت – ميسيل (ر – م)**: يشير إلى عدد المللترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم العياري اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الطيارة والذائبة في الماء الذي يحصل عليها من 5 غم دهن تحت الظروف القياسية وهو يقدر كمية الأحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي أو قصيرة السلسلة وهو دليل على وجود حامض البيوتريك والكابرويك وتتراوح قيمته في دهن الحليب من17 لغاية 35 وهذه القيمة مرتفعة مقارنة مع الدهون الأخرى لأن دهن الحليب يملك الأحماض الدهنية الطيارة يعطي تميز لدهن الحليب عن الدهن والزيوت الأخرى وتختلف قيمة الرقم باختلاف فصل السنة، مرحلة الحلب حيث تزداد في آذار وتنخفض في تشرين أول، تكون قيمة الرقم في الزبد 28، زيت جوز الهند من 6-8 وزيت الزيتون من0,5-1,5 والدهن الحر اكثر من 28 ويظهر من ذلك بأن هذا الرقم اكثر من بقية الزيوت النباتية ويتم تقدير الرقم بواسطة تصبن الدهن أولا ثم تفاعل الدهن مع حامض معدني لتحرير الأحماض الدهنية بسبب تحليل الصابون ثم مرور البخار خلال خليط الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة

المنخفضة ذرات الكربون لغاية 10 ذرات كربون تكون طيارة بالبخار الذي تتقطر أو تذهب مع ماء التقطير إلى المكثف الذي تقدر باستعمال المعادلة التالية

ر- م = 110 \ 100 × (محلول القلوي اللازم للدهن – المحلول القلوي للمقارنة)

28.رقم بولنسكي: هو عدد المللترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم العياري اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الطيارة غير الذائبة في الماء الذي يحصل عليها من 5غرام دهن تحت الظروف القياسية وهذا الرقم دليل لقياس الأحماض الدهنية الطيارة غير الذائبة في الماء مثل كابريليك وكابريك وتتراوح قيمة بولنسكي من1,2-2,4 لدهن الحليب ويكن تقديرها من المعادلة التالية:

رقم بولنسكي = كمية القلوي اللازم للعينه – كمية القلوي اللازم للمقارنه.

29.قيمة كرشنر: يشير إلى عدد مللترات المحلول القلوي العياري اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الذائبة في الماء والطيارة في البخار الذي يحصل عليها من 5 غرام دهن تحت الظروف القياسية وهي تقدر كمية حامض البيوتريك الموجود في الدهون او الزيوت حيث تقدر كمية حامض البيوتريك بعد معادلة المقطر الناتج عن ريجارت – ميسل بعد معادلته مع كبريتات الفضة ثم ترشيحها وتحميض الراشح بواسطة حامض الكبريتيك ويسحح مع0,1 ع هيدروكسيد الباريوم، الصوديوم أو البوتاسيوم وتحسب كالآتي:

رقم كرشنر = أ × 121(100 + ب) \ 10000 حيث أن أ= مللترات القلوي اللازم لمعادلة رقم كرشنر، ب= عدد مللترات القلوي اللازم لمعادلة 100 مل من مقطر ريجارت – ميسل حيث أن كمية المقطر الذي يحصل عليها من ريجارت – ميسل هي 110 مل بينما الذي يجب تسحيحها هي 100 مل، تكون قيمة هذا الرقم من 19 – 22 للزبد و109 لزيت جوز الهند وسبب ارتفاع قيمة هذا الرقم في الزبد هو وجود كمية كبيرة من حامض البيوتريك في الزبد.

30.الرقم الاستيلي: هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة حامض الخليك الذي يحصل عليها من التصبن لغرام واحد من الدهن، لانه خلال عملية الاستله، فأن مجموعة الخلات تنتقل فقط بواسطة مجموعة الهيدروكسيل الموجودة في

الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الكلسيريدات الثلاثية أي أن الرقم الاستيلي يقيس كمية الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الدهن وتقدر قيمة هذا الرقم ما بين1,9- 8,6 للزبد.

31.قيمة البيروكسيد: تعتبر دليل على قوة حفظ الدهن وهي نتيجة فصل البيروكسيد الناتج من الأحماض الدهنية غير المشبعة والناتجة عن أكسدة الدهون، أساس التفاعل هو أن البيروكسيدات الناتجة لها القدرة على أكسدة الايوديد إلى يود الذي يعاير مع محلول ثايوكبريتات عيارية الذي تقدر كالآتي:

رقم البيروكسيد = حجم الثايوكبريتات × عياريتها× 0,5× 1000\ وزن العينه (غم) × 1000

علما بأن كل مللتر واحد من ثايوكبريتات الصوديوم (1ع) يكافئ 0,5مل أوكسجين أو بيرو كسيد.

أهم التغيرات في اللبيدات

1. طول السلسلة: معظم الأحماض الدهنية تحتوي من 4 لغاية 18 ذرة كربون وهي الأكثر شيوعا حيث تكون زوجية ذرات الكربون إلا أن الأحماض الدهنية فردية ذرات الكربون اقل شيوعا.
2. عدد الأواصر المزدوجة: الأحماض الدهنية المشبعة لا تملك أواصر مزدوجة بينما غير المشبعة تملك أواصر مزدوجة أي أن الأحماض الدهنية C18:2 الذي يملك اصرتين مزدوجة فأن الأحماض الدهنية مع اصرة مزدوجة واحدة تعرف بالأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية أما وجود اصرتين تعرف بالأحماض الدهنية غير المشبعة الثنائية.
3. موقع الاصرة المزدوجة: هناك عدد من المتشابهات الموقعية الذي تحدث في الأحماض الدهنية غير المشبعة مثلا الحامض الدهني $C18:2\ \Delta^{9,12}$ وهذا يشير بأن الاصرة المزدوجة تحدث في ذرة الكربون 9 و12 محسوبة من مجموعة الكربوكسيل وجود اثنين أو اكثر من الأواصر المزدوجة فهي تكون مرتبطة مثل -CH=CH-CH=CH- أو غير مرتبطة $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ الذي تكون اكثر شيوعا في الأحماض الدهنية أي وجود مجموعة ميثيل بين الاصرتين المزدوجتين.
4. المتشابهات الهندسية أو الشكلية: كل اصرة مزدوجة يمكن أن تكون متناظرة Cis او غير متناظرة trans، الشكل المتناظر اكثر شيوعا في دهن الحليب.

5. التفرع: يمكن وجود سلسلة كربون متفرعة أما الشكل iso أو anteiso مع وجود كميات قليلة جدا من الأحماض الدهنية مستقيمة التفرع.
6. المجامع الكيتونية والهيدروكسيلية: الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية أو الكيتونية تملك مجموعة من مواقع مختلفة مثل 3- كيتو الذي تنتج من كيتونات مثيلية عند التسخين، أما الهيدروكسيلية تملك مجموعة كحول -CHOH- في مواقع مختلفة هي 4، 5 من حامض هيدروكسيلي الذي تعطي كاما أو سكما لاكتونات عند التسخين الذي تتميز بطعم خاص وكمية قليلة جدا منها توجد في دهن الحليب الطازج بينما كميات كبيرة توجد في الحليب المسخن أو المحروق لفترة طويلة.
7. الايثر الكلسيرولي: عند التحليل المائي، فأن الكلسيريدات تنتج كحولات دهنية الذي تحتوي مجموعة ايثر $-CO-CH_2-R-$.

التغيرات الكيمياوية الذي تحدث في دهن الحليب

أولا: الأكسدة الذاتية في اللبيدات: تؤدي اكسدة اللبيدات الى تزنخ تأكسدي وهو سبب رئيسي لتلف الحليب ومنتجاته وهي ناتجة عن تحفيز ذاتي للجذر الحر والذي يقسم الى ثلاث حالات هي الابتدائية والتكاثر (النمو) والطرفية وتحتوي اللبيدات على أحماض دهنية غير مشبعة الذي تلعب دوراً مهماً في الأكسدة الذاتية لدهن الحليب مما يؤدي ذلك إلى تلف دهن الحليب وللتلف التاكسدي دور اقتصادي مهم في إنتاج الألبان الغنية في الدهن، أكسدة اللبيدات غير المشبعة لاتنتج نكهات وطعوم فقط، بل تستطيع خفض النوعية الغذائية والامان بسبب تكوين التفاعلات الثانوية بعد الطبخ وعملية التصنيع فالأكسدة تسبب تزنخ تأكسدي وهو السبب الرئيسي لتلف الحليب ومشتقاته وهي تفاعلات كيمياوية معقدة بين الأحماض الدهنية غير المشبعة في اللبيدات والأوكسجين بوجود عامل مساعد تعرف بالمواد المؤكسدة وقد تكون الأكسدة وقتية تحدث بوجود الأوكسجين الجوي أو بوجود عوامل مؤكسدة مثل الأوزون، برمنكنات البوتاسيوم، حامض الكروميك الذي تعمل على تشقق الأواصر المزدوجة في الأحماض الدهنية غير المشبعة تعرف هذه العملية بالأكسدة الكيمياوية وتحلل الدهن ينتج مركبات كربونيل الذي تكون مسؤولة عن الطعم غير المرغوب في الحليب والطعم الغريب الناتج عن الاكسدة الذاتية للاحماض الدهنية غير المشبعة بسبب الطعم المتأكسد او المعدني او السمكي او الكرتوني او الشحمي او الدهني والذي تظهر في منتجات الالبان بتراكيز ونكهات مختلفة خلال الأكسدة وتؤدي عملية الأكسدة إلى إنتاج طعوم غير مرغوبة مثل الطعم الزيتي، الشحمي، الكارتوني، المعدني حيث تعرف بطعوم

الأكسدة وتتم عملية الأكسدة بسبب امتصاص الاصرة المزدوجة في الأحماض الدهنية غير المشبعة للأوكسجين الجوي بعد فترة من الخزن لانتاج مركبات بيروكسيدية حيث يحصل تحطيم الرابطة البيروكسيدية لتعطي مركبات الديهايدية الذي يطرأ عليها ترتيب جزيئي لتكوين كيتونات هيدروكسيلية، الطعم الخاص والمميز للطعم المتأكسد بسبب المركبات البيروكسيدية أو منتجاتها المتحللة مثل epihydrin aldehyde في اختبار كرايس للدهن المتأكسد، تلك المركبات الذي تتفاعل معphloroglycinol فالمتطلبات الأساسية للأكسدة هي الأوكسجين سواء كان جوي أو مذاب أو أوكسجين فعال، الضوء وخاصة الأشعة فوق البنفسجية، فأن تعرض الحليب للضوء يزيد من الاكسده مما يجعل الأوكسجين اكثر فعالية، حساسية دهن الحليب للأكسدة ناتجة عن تداخلات معقدة بين الدهون والأوكسجين الفعال حيث تؤثر على نوعية دهن الحليب بسبب المركبات ذات الطعم غير المرغوب وتتم الأكسدة في ثلاث مراحل هي:

1. المرحلة الأولية Initiation.
2. مرحلة التكاثر propagation.
3. المرحلة النهائية. Termination

المرحلة الأولية تتضمن نزع ذرة هيدروجين من الأحماض الدهنية مما تكون جذور حرة للأحماض الدهنية وتتم إزالة هيدروجين من مجموعة المثيبين في الموقع ألفا المجاورة للاصرة المزدوجة لتكوين جذر حر حيث يحصل تثبيت الجذور الحرة بواسطة عوامل تساهمية وتكوين C18:3 اثر حساسية للأكسدة من C18:2 والذي تكون اكثر حساسية من C18:1 والذي تكون اكثر حساسية من C18:0 وتتم إضافة الأوكسجين إلى الجذر الحر للأحماض الدهنية لتكوين جذور البيروكسيد غير الثابت ويمكن حصول الاكسدة للاحماض الدهنية المشبعة، بعد فقد هيدروجين وتحصل تفاعلات الاكسدة والاختزال للاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع حيث تكون مجموعة المثيلين بين الاواصر المزدوجة حساسة، C18:3 > C18:2 >C18:1 >C18:0 فاللبيدات القطبية في دهن الحليب غنية في الأحماض الدهنية غير المشبعة مقارنة مع اللبيدات المتعادلة الذي تتركز في غلاف حبيبة الدهن ويحدث تحفيز التفاعلات الأولية بواسطة الأوكسجين الجزيئي الناتج عن الأشعة المتاينه، الأيونات المعدنية الذي تستطيع ان تساهم في تفاعلات الاكسدة والاختزال هي الحديد والنحاس الذي يكون حر أو مرتبط مع انزيم الزانثين، البيروكسيديز، الكاتاليز والسايتوكرومات أوبواسطة الضوء وخاصة بوجود المحفزات الضوئية مثل الرايبوفلافين في

حالة المنتجات النباتية ويعتبر lipoxygenase من مساعدات الاكسدة الاولية الرئيسية الذي لايوجد في الحليب ومنتجاته، ويتم نزع الهيدروجين من الجذر الحر للاحماض الدهنية من مانح الهيدروجين مثل مضاد الاكسدة في نهاية التفاعل او التفاعل مع الاوكسجين الجزيئي لتكوين جذر بيروكسي غير ثابت الذي يحصل على الهيدروجيم من مضادات الاكسدة في التفاعل الطرفي او من الاحماض الدهنية الاخرى لتكوين هيدروبيروكسيد وحامض دهني حر الذي يستمر في التفاعل وتكون المركبات الوسطية لاكسدة اللبيدات هي جذور حرة وفي كل دورة يتكون اكثر من جذر حر واحد ويحدث تفاعل الأوكسجين مع العديد من المركبات العضوية الهيدروكربونية R-H لانتاج هيدروبيروكسيدات ومركبات اوكسجينية أخرى ثم يحصل تفاعل جذر البيروكسيد مع أحماض دهنية غير مشبعة أخرى لتكوين اثنان من الهيدروبيروكسيدات المشابهة بالإضافة إلى إنتاج جذر حر، يحصل جذر البيروكسيد على الهيدروجين من مضاد الأكسدة أو من حامض دهني آخر لتكوين هيدروبيروكسيد وجذر حر للحامض الدهني وتكوين بيروكسيدات الهيدروجين غير ثابته مما تتحول إلى كاربونيلات غير مشبعة مسئوله عن الطعوم الغريبة في اللبيدات المؤكسدة ويحدث إنتاج جذور حرة بواسطة تفكك حراري مباشر أو بواسطة تحلل الهيدروبيروكسيدات أو بواسطة تحفيز معدني أو التعرض إلى الضوء مع أو بدون تحويل وتعتمد حساسية المركبات العضوية للأكسدة الذاتية على وهب الهيدروجين أو حساسيتها للأكسدة الذاتية الذي تعتمد على توفر الهيدروجين للتفاعلات مع جذر بيروكسيد، المركبات الوسطية رباعية الأوكسجين تنتج كيتونات وأوكسجين، وتزداد سرعة الاكسدة مع الوقت وتكوين عدد محدود جدا من الجذور الحرة بواسطة العامل الاوكسجيني اساسي للتفاعلات الاولية ويعتمد التفاعل على وجود عوامل اكسدة اولية ومضادات الاكسدة، الهيدروبيروكسيدات غير ثابتة ويمكن ان يتم هدمها الى العديد من المنتجات منها الكاربونيلات غير المشبعة المسؤولة عن الطعم الغريب في اللبيد المؤكسد كجذر حر للاحماض الدهنية، جذر بيروكسي وهيدروبيروكسيدات عديمة الطعم والكربونيلات المختلفة تختلف مع الطعم الناتجة لأن انتاجها يعتمد على الاحماض الدهنية المتأكسدة وصفة الطعم لمنتجات الالبان تختلف مع تلك المنتجات (جدول-46).

1. **أكسدة حامض الاوليك:** يملك حامض الاوليك مجموعتين مثيلية في الموقع ألفا الذي يعطي أربع متشابهات من الهيدروكربونات الذي يمكن عزلها بكميات متساوية حيث تحصل الأكسدة الذاتية لحامض الاوليك تحت تأثير درجات حرارة منخفضة أو مرتفعة بوجود العوامل المساعدة كالمعادن الثقيلة والأوكسجين الفعال، ويتم استخلاص

هيدروجين من ذرة الكربون 8 و 11 مع تكوين جذرين من Allyl وهذه الجذور هي مركبات وسطية تتفاعل مع الأوكسجين في ذرات الكربون النهائية لانتاج خليط من 8-,9-,10- &11- allylic hydroperoxides.

2. **أكسدة حامض اللينوليك:** تحصل اكسدة اللبيدات في الحليب مرتفع محتوى حامض اللينوليك الذي يحصل عليه من تغذية الزيوت النباتية المحمية من الهدرجة الحيوية في الكرش ويحتوي الحليب لغاية 35% حامض اللينوليك في دهن الحليب ويتم حذف هيدروجين من ذرة الكربون 11 لانتاج جذر pentadienyl حيث يتفاعل الجذر الوسطي في كلا النهايات مع الأوكسجين لانتاج خليط من البيروكسيدات الهيدروجينية ثنائية الاصرة المزدوجة المقترنة في الموقع التاسع والثالث عشر الذي تنتج نظريا ثلاث هيدروبيروكسيدات متشابه والى جانب تلك المركبات الناتجة عن الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة تتكون مركبات وسطية ناتجة عن انشقاق الهيدروبيروكسيدات المتشابه إلى alkyl الذي يؤدي إلى انقسام ذرتي كربون – كربون كي تكون الدهن بالإضافة إلى ذلك تنتج كيتونات، كحولات وبعض الالديهايدات كما توجد هناك كثير من الكاربونيلات الناتجة عن الخلال الهيدروبيروكسيدات الناتجة عن الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة مثل اللينوليك واللينولينيك نتجه الأكسدة الذاتية ومن المركبات الثانوية للأكسدة هي peroxide,enediol,epoxide , maloxide.,

جدول (46) المركبات المسؤولة عن الطعم

الطعم	المركب	الطعم	المركب
عادي	3-cis-hexenal	شحمي	Alkanal C6-C11
قشطي	4-cis-heptenal	دهني	2-alkenal C6-C10
خيار	2,6-\ 3,6-nonadienal	زيت مغلي	2,4-alkadienal C6-C10
معدني	1-octen-3-one	سمكي	2,4,7-decatrienal
فطر	1-octen-3-ol	معدني	1,5-cis-octadien-3-one

3. **أكسدة حامض اللينولينيك:** يتم نزع هيدروجين من جزيئتين فعالة من المثيلين في ذرة الكربون 11 و 14 لانتاج جذرين حريين من pentadienyl وهذه المركبات الوسطية تتفاعل مع الأوكسجين في ذرات الكربون الطرفية لانتاج خليط يتكون من ست

هيدروبيروكسيدات من diene–triene المقترنة في المواقع التاسع والثاني عشر أو الثالث عشر والسادس عشر بمنتجات الأكسدة الذاتية هي هيدروبيروكسيدات ناتجة عن عمليات الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة الذي تكون غير ثابتة مما تتحلل بسرعة إلى الديهايدات مشبعة وغير مشبعة حيث تتضمن تكوين بيروكسيدات متشابه الذي تتحلل إلى alkoxyl الذي يطرأ عليه انقسام بين ذرتي الكربون – كربون لتكوين الديهايدات ومن منتجات الأكسدة الأخرى هي الكيتونات والكحولات المشبعة وغير المشبعة والهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة ثم شبه الكحولات حيث أن الهيدروبيروكسيدات تكون عديمة الطعم كما تكون غير ثابته وغالبا ما تتحطم لتكوين مركبات كربونيل R-CH=CH-CH=CH-CHO الذي تملك طعم حاد جدا الذي يعرف التزنخ أو التزنخ التاكسدي حيث تكون الاصرة المرتبطة اكثر نشاط من الاصرة غير المرتبطة ومنتجات الأكسدة تعتمد على درجة الحرارة ثم الأكسدة والاختزال كما إن سرعة الأكسدة تتناسب طرديا مع كمية الدهن الموجود، كمية البيروكسيد المنتج، تركيز الأوكسجين، أقصى سرعة للأكسدة تحدث عندما تركيز الأوكسجين غير محدود وضغط جوي غير محدود، تلك المركبات الناتجة عن الأكسدة الذاتية لها تأثير عكسي على نوعية الدهن، الاستساغة، القيمة الغذائية، قبولية وقابلية الحفظ.

تحليل الهيدروبيروكسيدات: تتكون العديد من المركبات الثانوية الطيارة وغير الطيارة من الهيدروبيروكسيدات عند أكسدة اللبيدات بدرجة حرارة عالية، الخطوة الأولى في تحليل الهيدروبيروكسيدات غير المشبعة هو تشقق اصرة الأوكسجين – الأوكسجين لانتاج جذور هيدروكسيلية و alloxy وتشقق اصرة كربون – كربون في المركب- 2، المركب-3 مما يؤدي إلى تكوين استرات الالديهايد والديهايدات وتشقق اصرة كربون – أوكسجين لتجهيز هيدروبيروكسيدات غير مشبعة مع تكوين استرات الديهايد أو الديهايدات من الهيدروبيروكسيدات الاليل بواسطة تشقق المركب - 2 والمركب- 3 لانتاج جذور 1- olefin الذي يتفاعل مع جذور الهيدروكسي لتكوين 1-enol.

الأكسدة التلقائية: يعاني 10–20% من عينات الحليب الخام للاكسدة الذاتية وتحصل أكسدة اللبيدات في الحليب الخام عندما نسبة الدهن بين 12 –20% الذي تسبب مشاكل في صناعات الألبان وللتعرف على العوامل المسببة لهذا النوع من التزنخ الاوكسيدي

ويعتبر من النقاط الأساسية لفهم الأكسدة الذاتية للبيدات حيث أن الحليب الخام يصنف إلى ثلاث مجاميع اعتمادا على الأكسدة:

1. حليب تلقائي الأكسدة الذي له القدرة على تطور الطعم المتأكسد بدون اضافة النحاس او الحديد
2. حليب حساس للأكسدة التلقائية وهو الحليب الذي يكون حساس للاكسدة عند اضافة النحاس او الحديد او بدونها.
3. حليب غير حساس للأكسدة وهو الحليب الذي لا يصبح متأكسد حتى بوجود الحديد والنحاس، ويكون الحليب تلقائيا عندما يملك محتوى مرتفع من انزيم الزانثين اوكسيديز (10 اضعاف) واضافة الزانثين اوكسيديز الخارجي الى الحليب غير الحساس يسبب تزنخ تأكسدي ولا توجد علاقة بين مستوى الزانثين اوكسيديز الطبيعي والحساسية الى التزنخ التأكسدي، ان نظام الاسكوربيك – النحاس يعمل كعامل اكسدة اولي في الحليب الحساس، الموازنة بين مضادات الأكسدة في الحليب والتوكوفيرول والزانثين اوكسيديز يقدر قابلية الثبات التاكسدية للحليب ومستوى انزيم superoxide dismutase في الحليب هو عامل الا انه لا توجد علاقة بين مستوى الانزيم والتزنخ التحليلي ومن العوامل المؤثرة على الأكسدة التلقائية هي مرحلة الحلب والتغذية، فردية الحيوان، سلالة الحيوان وهناك علاقة بين إنزيم الزانثين اوكسيديز والأكسدة الذاتية في الحليب تشير بأن الإنزيم مولد للأكسدة في الحليب، وهناك مواد مانعة للأكسدة التلقائية هي الحديد، المولبيدم وارتباطاتهما مع اللبيدات في غلاف حبيبة الدهن لأن الإنزيم يولد هيدروجين، بيروكسيد وأوكسجين فعال بوجود المادة الأساسية الذي يعمل عليها الإنزيم وهي المادة الذي توجد طبيعيا في الحليب.

العوامل المؤثرة على أكسدة اللبيدات

أ. العوامل المولدة المؤكسدة **Prooxidants**: عوامل الاكسدة الاولية في الحليب ومنتجاته هي المعادن، النحاس ولحد ما الحديد والضوء ومن الممكن ان تكون المعادن طبيعية كجزء من انزيم الزانثين اوكسيديز، اللاكتوبيروكسيديز، الكاتاليز والسايتوكرومات أو ناتجة عن التلوث من البيئة، الماء، التربة ويمكن تقليل التلوث مع بعض المعادن من خلال استعمال الفولاذ غير القابل للصدأ ومن الانزيمات الحاوية معادن هي اللاكتوبيروكسيديز والكاتاليز والسايتوكرومات الذي تعمل كعوامل مساعدة على الأكسدة بسبب وجود المعادن اكثر من الانزيمات ذاتها والعوامل

المؤكسدة الاولية تأثير على تلك لذي تزداد بالتسخين، الزانثين اوكسيديز يحتوي الحديد والمولبيدنم تعمل انزيميا كمصدر لمعادن عوامل الأكسدة الاولية:

1. الأوكسجين الفعال واجناس الأوكسجين المنشطة، ازالة الاوكسجين المذاب من الحليب او استبداله بواسطة غاز مثالي يقلل من كثافة الطعم المتاكسد.
2. الرايبوفلافين والضوء: يحفز عدد من التفاعلات التاكسدية في الحليبمثل الاحماض الدهنية، البروتينات مع تكوين 3- مثيل ثايوبروبانال من المثيونين الذي يكون مسؤول عن الطعوم الغريبة المستحدثة بالضوء وحامض الاسكوربيك فالحليب ومنتجاته يكون محمي من الضوء بواسطة التعبئة المناسبة والتعرض للاشعة فوق البنفسجية يقلل من الاكسد ويعتبر حامض الاسكوربيك من العوامل الاكسدة الاولية الفعالة جدا الا ان ارتباطه مع النحاس يعتمد على التركيز النسبي وهو يختزل النحاسيك الى نحاسوز.
3. المعادن مثل النحاس والحديد المرتبط مع البروتينات واملاح الأحماض الدهنية وتوجد المعادن الطبيعية في الحليب في ارتباط مع مكوناته ويحصل ارتباط 8 مول من الحديد و 2 مول من المولبيدنم وكمية محدودة من النحاس.
4. الإنزيمات المعدنية مثل الزانثين اوكسيديز، اللاكتوبيروكسيديز، الكاتاليز، ويرتبط 2 مول من FAD مع انزيم الزانثين اوكسيديز المرتبط مع غلاف حبيبة دهن الحليب او حديد الهيم في انزيم اللاكتوبيروكسيديو في مصل الحليب والسايتوبلازمات وانزيم الزانثين اوكسيديز دوراً مهماً في الاكسدة الاولية للبيدات الغلاف واللبيدات في نواة الكلسيريدات الثلاثية لحبيبة الدهن مما يسبب اكسدة تلقائية لدهن الحليب وانزيم اللاكتوبيروكسيديز مؤكسد اولي قوي بوجود او غياب الحديديك والنحاسوز المضاف في الحليب المرتفع في محتوى اللينوليك.
5. السايتوكروم P420، السايتوكروم b5 وهي توجد بتركيز منخفض في غلاف حبيبة الدهن وهذه الصيغات تظهر كعامل محفز لاكسدة اللبيدات وهي فعالة كهيموكلوبين في تحفيز اكسدة البيدات والمعاملة الحرارية للحليب لها تأثير على اكسدة اللبيدات نتيجة تعرض مجاميع ferriporphyrin في مواد الغلاف للاكسدة كما يساهم برتين الهيم في اكسدة اللبيدات.
6. حامض الاسكوربيك والثايولات.
7. غلاف حبيبة الدهن.

ب. مضـادات الأكسـدة Antioxidants: هـي جزيئـات تـرتبط بسـهولة مـع مـع ذرة الهيدروجين الذي تهبها الى الجذور الحرة للاحماض الدهنية او جذور بيروكسي الحـامض الدهني والذي يطرد الهيدروجين من الاحماض الدهنية الاخرى لتكوين جذور حرة اخرى والجزيئـات المضـادة للاكسـدة ثابتـة ويحتـوي الحليـب ومنتجاتـه العديـد مـن مضـادات الاكسدة ومنها:

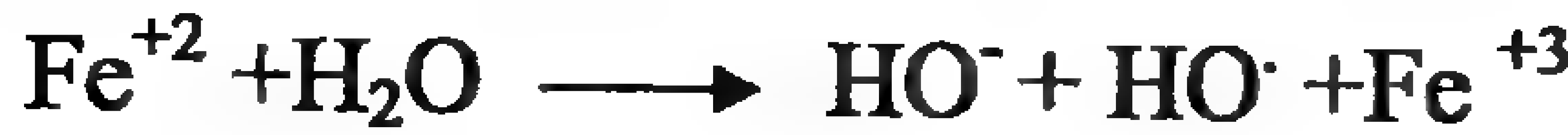
1. التوكوفيرولات أو ما يطلق عليها فيتامين E الذي وظيفتها الاساسية هـي كمضـادة للاكسدة ويمكن زيادة تركيزهـا في الحليـب بالـدعم وممكـن ان تكون مولـدة للاكسـدة تحت بعض الظروف ويكون تركيزها أقـل ثـلاث اضعاف في دهـن غـلاف الحبيبـة مـن داخـل الحبيبـات وتركيزهـا في الـدهون مـن القشـطة المغسـولة يـتراوح مـن 17-21 ميكروغرام\غم سمنـه الى 170 ميكروغـرام\غـم دهـن في غـلاف حبيبـة دهـن الحليـب وخلال الخزن لمدة ثلاث ساعات فأن القشطة الحاوية نحاس مضاف واسكوربيك يحصل تحطيم التوكوفيرولات في غلاف حبيبة دهن الحليب لغاية 30% من الدهن.
2. بروتينات الحليب: الكيزين مضاد فعال للاكسدة عن طريق الكلبجة مع النحاس.
3. الكاروتينويدات مثل بيتا – كاروتين وهي تعمل كاسحة للجذور الحرة وكذلك تعمل كمضادة للاكسدة.
4. الاسكوربات او حامض الاسكوربيك الذي يوجد بتركيز منخفض في الحليب ومشتقاته فعال كمضاد للاكسـدة ويعمـل كعامـل مؤكسـد اولـي عنـدما يوجـد بتركيـز مرتفـع ارتبـاط حـامض الاسـكوربيك مـع النحـاس عامـل مؤكسـد اولـي في الحليـب وحـامض الاسكوربيك يختزل النحاسيك الى نحاسوز مما يختزل الاوكسجين الجزيئي الى بيروكسيد الهيدروجين مما يؤكسد اللبيدات في غلاف حبيبة دهن الحليب.
5. الثايولات وهي مجـاميع موجـودة في بيتـا لاكتوكلوبيـولين والبروتينـات لغـلاف حبيبـة الدهن والذي تكون فعالة عند التسخين وهي تملك صفات مضـادة للاكسـدة الا انهـا تنتج اوكسجين فعال الذي يعمـل كعوامـل اكسـدة اوليـة تحـت بعـض الظـروف وهـي مركبات ناتجة عن المعاملات الحرارية في الحليب ومصدرها في الحليب هو غلاف حبيبة الدهن وبروتينات المصل وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولينات وهي تجهز مكافئات اختزالية لتنشيط الاوكسجين عن طريـق اختـزال المعـادن والأكسـدة الذاتيـة للثـايولات ينـتج كمية منsuperoxide وان وجود املاح الحديد وبيروكسيد الهيدروجين ومركبات الثايول تسهل من تكوين مجموعة الهيدروكسيل عن طريق التفاعلات التالية[126].



$$RSH + {}^{3}O_2 \longrightarrow O_2^-$$



$$O_2^- + Fe^{+3} \longrightarrow Fe^{+2} + O_2$$



$$Fe^{+2} + H_2O \longrightarrow HO^- + HO^\cdot + Fe^{+3}$$

ويعتمد انتاج جذر الهيدروكسيل على تركيز الثايول

6. **منتجات تفاعلات ميلارد ونواتج التفاعلات الحيوية** بعض منتجات تفاعلات ميلارد تكون فعاله كمضادة للاكسدة.
7. **الإنزيمات المضادة للأكسدة** مثل SH-oxidase، كاتاليز، اللاكتوبيروكسيديز ويوجد انزيم superoxide dismutase في انسجة الجسم المختلفة والسوائل منها الحليب.
8. **هيدروكينون، اللاييز، أيون البوتاسيوم، كبريتيد الهيدروجين.**
9. **مضادة الأكسدة الصناعية:** اضافة β-hydroxyanisole \ butylated hydroxytolueneالى منتجات الالبان له تحديدات قانونية.
10. **الضوء:** يلعب الرايبوفلافين دوراً مهماً في عيوب الطعم الذي تتطور في الحليب ومنتجاته على التعرض للضوء وخاصة ضوء الشمس مما تدعى الطعوم المحفزة بالضوء الناتجة عن تكوين 3- مثيل ثايوبربانال (ميثيونال) نتيجة الأكسدة الضوئية للمثيونين المحفز بواسطة الرايبوفلافين.
11. **الرايبوفلافين:** يعمل كمحفز ضوئي في الحليب للتفاعلات التاكسدية للبيدات والبروتينات وحامض الاسكوربيك ويحصل تحفيز تفاعلات الأكسدة الضوئية بواسطة الرايبوفلافين.
12. **بروتينات الحليب:** تعمل الكيزينات كمضادة للاكسدة بسبب طبيعتها المحبة للدهن وتكون بروتينات الشرش اقل فعالية من الكيزين كمضادة للاكسدة واللاكتوفيرين الذي يملك مواقع ربط للحديديك يثبط الأكسدة الاولية المحفزة بواسطة الحديدوز.

ج. العوامل الطبيعية والبيئية:

1. **الغاز المثالي:** استعمال غاز مثالي مثل النتروجين يقلل من الأكسدة للبيدات، التعبئة تحت تفريغ، طاقة الاختزال، نفاذية وعتمة مواد التعبئة.
2. **نفاذية الغاز،** الاوكسجين وهو اساسي لاكسدة اللبيدات وتحت ضغط اوكسجين اقل من 0,1 جو فأن الاكسدة تتناسب طرديا مع الاوكسجين والتركيز المنخفض من الاوكسجين يقلل من الأكسدة.

3. الضوء، درجة الحرارة.
4. الأس الهيدروجيني: تزداد اكسدة اللبيدات مع انخفاض الاس الهيدروجيني الى 3,8 ولربما بسبب المنافسة بين ايون الهيدروجين وايونات المعادن للارتباط او الكليجة مما يسبب ذلك تحرير الايونات المعدنية والسبب الاساسي هو تحويل النحاس ففي اس هيدروجيني 4,6 فأن 3 -40% من النحاس يصاحب الحبيبات الدهنية.
5. النشاط المائي: تتاثر اكسدة اللبيدات بواسطة النشاط المائي للنظام وتحدث اقل اكسدة عندما يكون النشاط المائي تقريبا 0,3 واقل قيمة للنشاط المائي هي اقل من 0,3 الذي تحفز الاكسدة لان الكمية المنخفضة من الماء غير قادرة ان تثبط عوامل الاكسدة الاولية.
6. المساحة السطحية.
7. ملح الطعام: يقلل من الاكسدة الذاتية في زبد القشطة الحلوة الا انها تزداد في زبد القشطة المنضجة في اس هيدروجيني.
8. عمليات التصنيع، الخزن.
9. التجنيس: التجنيس يقلل من التزنخ التاكسدي بسبب اعادة توزيع اللبيدات الحساسة والعوامل المؤكسدة الاولية لمواد غلاف حبيبة الدهن او بسبب انتاج الميثايونال من المثيونين في البروتين مما يسبب زيادة الاكسدة.
10. المعاملات الحرارية(التسخين الأولي، البسترة، الغليان، التعقيم، التجفيف، التبخير، التركيز: تسخين الحليب له تأثير على الاكسدة للبيدات واعادة توزيع النحاس والذي ينتقل الى غلاف حبيبة الدهن مع تكوين منتجات بنية لميلارد بعضها له صفة الالتصاق والكليجة وصفات مضادة للاكسدة وتزداد سرعة الاكسدة الذاتية مع زيادة درجة الحرارة الا ان الاكسدة في الحليب الخام والبسترة يمكن تحفيزها باستعمال درجة حرارة منخفضة بينما العكس هو صحيح للحليب المعقم بطريقUHT.
11. التخمر وتحلل البروتين، الفرز، الحلب الميكانيكي، نقل الحليب.
12. الانزيمات: استعمال انزيم كلوكوز اوكسيديز يقلل من اكسدة اللبيدات

مولدات الأكسدة Prooxidants

الأكسدة الذاتية لدهن الحليب ومنتجاته لها علاقة مع صناعات الألبان حيث أن حفظ الزبد، الدهن الحر أو المنتجات الغنية بالدهن بدرجة حرارة منخفضة أو غاز مثالي أو تحت تفريغ يسبب منع أو إعاقة تلف اللبيدات لان تلف اللبيدات من المشاكل الرئيسية في

صناعات الألبان، الأكسدة الذاتية لدهن الحليب ومنتجاته تختلف عن الأكسدة للبيدات الأخرى لأن سرعة الأكسدة تتأثر بواسطة الحالة الفيزياوية للمنتوج ثم وجود مواد مانعة للأكسدة بالإضافة إلى عمليات التصنيع ثم تسلسل عمليات التصنيع والخزن.

الحرارة: الحرارة من العوامل المساعدة الرئيسية لأكسدة اللبيدات حيث تزداد سرعة الأكسدة مع زيادة درجة الحرارة المثلى أثناء الخزن مع وجود المعادن الثقيلة كالحديد والنحاس ثم الضوء لأن تعرض اللبيدات للضوء يسرع الأكسدة مع ارتفاع درجة الحرارة

المعادن والأيونات: يحتوي الحليب على أيونات معدنية مثل الحديد والنحاس الموليبدنم وهي من المعادن الذي تلعب دوراً مهماً في أكسدة اللبيدات حيث تتوزع بين الحالات المختلفة للحليب حيث تزيد من سرعة الأكسدة الذاتية لدهن الحليب مما تعطي جذور حرة وانتاج بيروكسيدات وهذه المعادن تساعد في تطور الطعم المتأكسد وهناك عدد من المعادن الذي ترتبط طبيعيا إلى مكونات الحليب مثل البروتينات والإنزيمات أو قد توجد في الحليب نتيجة التلوث، فالمعادن الموجودة طبيعيا ترتبط مع مكونات معروفة من الحليب مثل 8 مول من الحديد، 2 مول من الموليبدنم، 2 مول من FAD الموجود في إنزيم الزانثين اوكسيديز الذي يرتبط مع غلاف حبيبة الدهن أو حديد الهيم في إنزيم اللاكتوبيروكسيديز في الحليب والسايتوكرومات في غلاف حبيبة الدهن وجود المعادن في الحليب له علاقة مع عمليات التصنيع، الخزن والتسويق.

المعاملات الحرارية: بسترة الحليب السائل يزيد من حساسية الحليب إلى التلف التلقائي أو المحفز بواسطة الضوء أو النحاس إلا أن التسخين لدرجة حرارة عالية الذي تخفض الحساسية للطعم المتأكسد لان الحرارة العالية تسبب نقل النحاس من غلاف حبيبة الدهن إلى مصل الحليب، القشطة المغسولة اكثر حساسية لتطوير الطعم السمكي عندما يسخن الحليب بدرجة حرارة بين 60 و90م، بسترة القشطة بدرجة 78م\15-30 دقيقة يعطي تركيز مرتفع للنحاس في الزبد وقيمة منخفضة في الحليب الخض، القشطة الذي يحصل عليها من الحليب المبستر يجب أن تعرض إلى درجة حرارة عالية لخفض حساسية الزبد للتلف الاوكسيدي خلال الخزن، التأثير المثبط للمعامله الحرارية العالية على التلف الاوكسيدي في الحليب السائل مرتبطة مع تطور الطعم المطبوخ في الحليب المسخن بسبب انخفاض طاقة الأكسدة والاختزال بسبب تحرير مركبات تمنع وتعيق الأكسدة مثل مجموعة السلفاهيدريل الذي مصدرها الرئيسي هو بيتا – لاكتوكلوبيولين وهناك علاقة بين الوقت ودرجة الحرارة الذي تعيق الطعم المتأكسد في الحليب ومنتجاته، حيث تعامل القشطة بدرجة 88م لمدة 5

دقيقة والحليب المكثف بدرجة 76-77م لمدة 8 دقيقة والحليب الكامل المجفف بدرجة 76-77م\20 دقيقة، السمنة المحضرة من الزبد المسخن بدرجة 149م، 177م، 204م يكون ثابت تجاه الأوكسجين بينما المسخن بدرجة 121م يتأكسد بسرعة عند الخزن بدرجة 60م وعند تسخين السمنة بدرجة حرارة من 121 إلى 204م يتأكسد بسرعة أيضا، إضافة الحليب الفرز إلى السمنة قبل التسخين بدرجة حرارة 204م\10 دقيقة يكون مانع للأكسدة أما إضافة 0.5% من المواد الصلبة اللادهنية إلى السمنة يمنع الأكسدة عند التسخين بدرجة حرارة 200م وضغط 15 ملم، لمدة 15 دقيقة بسبب تكوين مواد مضادة للأكسدة الذي تحمي السمنة من التلف التاكسدي لمدة سنه واحدة، الحليب السائل اكثر حساسية للطعم المتأكسد عندما يخزن بدرجة 4م – 20م حيث أن كثافة الطعم وقيمة Thiobarbituric acid تقل مع زيادة درجة حرارة الخزن، خزن الحليب المكثف بدرجة 170م اكثر حساسية لتطوير الطعم المتأكسد من الحليب المخزون بدرجة 70م ودرجة الحرارة المنخفضة تخفض من سرعة التلف الاوكسيدي المحفز بالضوء، درجة حرارة الخزن 2م وتعيق تطور الطعم المتأكسد في الحليب الكامل الجاف، التلف الاوكسيدي في القشطة المعاملة بدرجة حرارة عالية يحدث بسرعة 2-3 مرات من درجة حرارة 18م عن 10م.

حامض الاسكوربيك: إضافة حامض الاسكوربيك إلى القشطة المغسولة يحفز تطور الطعم المتأكسد حتى عند غياب النحاس المضاف لان هناك علاقة بين أكسدة حامض الاسكوربيك إلى دي –هيدرواسكوربيك مع تطور الطعم المتأكسد في دهن الحليب ويكون حامض الاسكوربيك في ارتباط مع النحاس. زيادة تركيزه عن الحد الطبيعي في الحليب يعمل كمضاد للأكسدة أما التركيز المنخفض يكون مولد للأكسدة لان حامض الاسكوربيك يختزل النحاسيك إلى نحاسوز الذي يختزل جريئة الأوكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين الذي يؤكسد اللبيدات في غلاف حبيبة دهن الحليب أي أن النحاس يكون السبب الرئيسي لأكسدة اللبيدات في الحليب.

الأوكسجين: يعتبر اساسي للاكسدة عندما يكون الضغط اقل من 0,1 جو ومحتوى الاوكسجين اقل من 10 ملغم\كغم دهن، فأن اكسدة اللبيدات تتناسب طرديا مع محتوى الاوكسجين ويمكن خفض مستوى الاوكسجين باستعمال غازات مثالية او انزيم glucose oxidase او التخمر، وجود الأوكسجين في الحليب السائل بدرجة حرارة مرتفعة يثبط التلف الاوكسيدي بسبب نشاط البكتريا فأنه هناك عدد من البكتريا الذي

تعيق تطور الطعم المتأكسد، استبدال الأوكسجين المذاب بالنتروجين يثبط تطور الطعم المتأكسد، حيث أن الأوكسجين الجزيئي يكون ضروري لتطور الطعم المتأكسد المحفز بواسطة الضوء ولمنع نتاج الطعم الشحمي في السمنة فأن الأوكسجين الجزيئي المحفز يجب أن يكون اقل من80% من حجم الدهن، استبدال الأوكسجين بالنتروجين يعيق أو يمنع الأكسدة في الحليب الكامل المجفف، بوجود الأوكسجين وتحت ظروف الخزن وعمليات التصنيع الطبيعية، فأن الأحماض الدهنية غير المشبعة تبقى ثابتة بينما الأحماض الدهنية غير المشبعة تطرأ عليها أكسدة ذاتية وتكوين مركبات عديمة الطعم والرائحة من الهيدروبيروكسيدات الذي تكون غير ثابتة وتتحلل بسرعة إلى مركبات كربونيل ذات طعم غير مرغوب الذي يمكن الكشف عنها بتراكيز اقل من واحد ميكروغرام لكل غرام دهن بما أن تلك المركبات غير مشبعة وثابتة نسبيا تحصل لها أكسدة لتكوين مركبات جديدة ذات طعم غير مرغوب حيث تتكون كميات قليلة من البيروكسيدات ناتجة عن الأكسدة للأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع لانتاج مركبات ذات طعم غير مرغوب عند التحليل.

التوكوفيرولات: تعمل كمواد مضادة للأكسدة في اللبيدات إلا إنها تحت تراكيز مرتفعة تعمل كمواد مولدة للأكسدة، تركيزها مرتفع في لبيدات غلاف حبيبة الدهن وتقدر 3 مرات اكثر من لبيدات الحبيبات الدهنية، تتركز في القشطة المغسولة وتتراوح من 17 – 21 ميكروغرام\غم من السمنة إلى 170 ميكروغرام\غم من لبيدات غلاف حبيبة الدهن ويحصل تحطيم 30% من التوكوفيرولات الموجودة في اللبيدات لغلاف حبيبة الدهن خلال الخزن لثلاث ساعات للقشطة الحاوية نحاس مع حامض الاسكوربيك.

السلفاهيدريل: تنتج عن المعاملات الحرارية للحليب وهي تعمل كمادة مضادة للأكسدة الذاتية لدهن الحليب ومنتجاته بسبب تداخلها مع الجذور الحرة في الدهن والمصدر الرئيسي لها في الحليب هو غلاف حبيبة الدهن وبروتينات الشرش وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولين، الأكسدة الذاتية للسلفاهيدريل تنتج كميات من superoxide بوجود أملاح الحديد وبيرو كسيد الهيدروجين لان السلفاهيدريل يسهل من تكوين هيدروكسيل.



$$R\text{-}SH + O_2 \longrightarrow O_2$$



$$O_2 + Fe^{+3} \longrightarrow Fe^{+2} + O_2$$



$$Fe^{+2} + H_2O_2 \longrightarrow OH + OH + Fe^{+3}$$

إنتاج جذر هيدروكسيل يعتمد على مجموعة السلفاهيدريل حيث أن بيرو كسيد الهيدروجين الذي يتولد من أكسدة الهايبوزانثين بواسطة إنزيم زانثين اوكسيديز لان عدم نشاط الإنزيم عند الخزن يعزى إلى تحليل persulphide.



E-S-S ⟶ ES + SH

الضوء: الضوء الاعتيادي يحفز الطعم غير المرغوب في الحليب السائل ومدى التلف يعتمد على الطول الموجي، تطور الطعم غير المرغوب من العوامل المحددة في حفظ الحليب ومنتجاته الغنية بالدهن ومن المعلوم والمميز في الحليب المعرض للضوء هي الطعم المحروق والطعم المتأكسد.

الرايبوفلافين: يلعب دوراً مهماً في تطور الطعم المطبوخ أو المحروق في الحليب ومنتجاته، إزالة الرايبوفلافين من الحليب يعيق تطور الطعم المحروق مما يشير بأنه يلعب دوراً مهماً في الطعم المتأكسد ومن المعروف بأن الرايبوفلافين يعمل كمضاد لعدد من التفاعلات التاكسدية في الحليب لأكسدة اللبيدات، البروتينات وحامض الاسكوربيك كما يساعد التفاعلات التاكسدية الضوئية مما يجعل الرايبوفلافين يلعب دوراً مهماً في عيوب الطعم وتطويره عند تعريض الحليب للضوء مما يسبب تكوين مثيونال أو ما يسمى 3-methyl thiopropanal نتيجة الأكسدة الضوئية للمثيونين بوجود الرايبوفلافين، التركيز المنخفض من الأحماض الدهنية الحرة في الحليب يكون وسط جيد للأكسدة الضوئية.

غلاف حبيبة الدهن: معقد البروتينات الدهنية للغلاف الذي يحيط حبيبة الدهن مشتق من بلازما غلاف البلازما للخلايا الإفرازية للغدد اللبنية، فأن الفوسفولبيدات في غلاف حبيبة الدهن تحتوي 6% حامض اللينوليك الذي يلعب دوراً مهماً كمولد للأكسدة في دهن غلاف حبيبة الدهن لأن الفوسفولبيدات وخاصة الفوسفاتيديل ايثانول أمين يطرأ عليها أكسدة بوجود أيون النحاسيك وهناك عوامل رئيسية مرتبطة لها تأثير على أكسدة الدهون في غلاف حبيبة الدهن هي النحاس المرتبط إلى مكونات الغلاف والمولدة للأكسدة الذي يؤثر على قابلية الثبات التاكسدي للدهون في الحليب بالإضافة إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة في الفوسفولبيدات لغلاف حبيبة الدهن وهناك التوكوفيرولات والكاروتينويدات الذي توجد في غلاف حبيبة الدهن والذي تعمل كمواد مضادة للأكسدة بوجود الأيونات المعدنية وأنزيمات الغلاف.

بروتينات الشرش: الكيزين عامل قوي في منع الأكسدة بسبب الطبيعة المحبة للدهن بسبب تفاعلاته مع اللبيدات كما يرتبط بقوة مع النحاسيك مما يكون مضاد للأكسدة وخاصة عند زيادة تركيزة بينما بروتينات الشرش اقل تأثيراً كمضاد للأكسدة ومن البروتينات الأخرى هو اللاكتوفيرين الذي يرتبط مع الحديديك.

السايتوكرومات: وجودها في غلاف حبيبة دهن الحليب بتراكيز قليلة في الغلاف يلعب دوراً مهماً في مساعدة الأكسدة الذاتية لدهن الحليب.

إنزيم اللاكتوبيروكسيديز: يلعب دورا مها كمولد للأكسدة الذاتية للدهن بوجود أيونات الحديديك المضافة أو الحديد الطبيعي. المعاملة الحرارية بدرجة 72م لمدة 15 ثانية له تأثير قليل على أكسدة الدهن إلا أن درجة 80 م \ 15 ثانية له تأثير كبير في ايقاف أو منع الأكسدة الذاتية للدهن.

إنزيم الزانثين اوكسيديز: يلعب دوراً مهماً في تكوين البيروكسيدات في لبيدات غلاف حبيبة الدهن وفي الكلسيريدات الثلاثية لنواة حبيبة الدهن وهو مسؤول عن الأكسدة لتلقائية في دهن الحليب حيث يتكون بيروكسيد الهيدروجين من أكسدة المادة الذي يحمل عليها الإنزيم ومن المحتمل أن يحصل تداخل بين الإنزيم الطبيعي والموستر في الغلاف لحبيبة دهن الحليب مع اللاكتوبيروكسيديز أو النحاس من المصل لتكوين تأثير مولد للأكسدة وتركيز الأنزيم في الحليب هو 15 ملغم/لتر.

النشاط المائي water activity: يمكن تقليل الأكسدة في نشاط مائي0,3، القيم المنخفضة من النشاط المائي يثبط الأكسدة لأن كميات قليلة من الماء غير قادرة أن تعمل كمولدات للأكسدة، ارتفاع قيمة النشاط المائي عن 0,3 يسهل من حركة مولدات الأكسدة بينما القيم المرتفعة جدا من النشاط المائي له تأثير على الأكسدة.

الأس الهيدروجيني: يمكن زيادة أكسدة اللبيدات من خلال خفض الأس الهيدروجيني عن القيمة المثلى 3,8 بسبب التنافس بين أيون الهيدروجين والأيونات المعدنية للمواد الرابطة مما يسبب ذلك تحرير الأيون المعدني، السبب الأساسي هو تحويل في حالة النحاس المعدني إلى ايوني.

التجنيس: يقلل من التزنخ التاكسدي بسبب إعادة توزيع اللبيدات الحساسة ومولدات الأكسدة في غلاف حبيبة الدهن للتزنخ التحليلي.

الثايول: يمكن زيادة سرعة الأكسدة للبيدات عن طريق تنشيط مجاميع الثايول والإنزيمات المعدنية.

مضادات الأكسدة A ntioxidants

لمنع حدوث الاكسدة الذاتية في دهن الحليب يجب منع ارتباط اللبيدات مع بعض العناصر النادرة مثل الحديد والنحاس ومعظم المواد المضادة للاكسدة الطبيعية والاصطناعية الذي تحتوي على مجموعتين او اكثر من الهيدروكسيل الفينولي من نوع اورثو او بارا هيدروكسيل كما توجد مواد عضوية لمنع الاكسدة الذاتية في اللبيدات مثل حامض الستريك والفسفوريك وتأثيرها على الايونات المعدنية او منع العوامل المساعدة للمواد المضادة للاكسدة على هدم البيروكسيدات حيث ان تلك المواد لها القدرة على اعطاء فائدة مزدوجة في تاخير الاكسدة للاسراع من حدوث عملية الاكسدة ومن تلك المضادات للاكسده هي بروبيل كاليت، 6- باميتول-1- اسكوربيت الا ان بروبيل كاليت اكثرها شيوعا لمنع الاكسدة في دهن الحليب، ان استعمال المضادات للاكسدة الصناعية في منع او اعاقة الاكسدة الذاتية في اللبيدات او المنتجات الغنية بها الا ان تلك المواد لا يسمح استعمالها في صناعات الالبان ومن تلك المركبات الحاوية مجاميع هيدروكسيل فينولية هي dihydroxy butylated hydroxy anisole (BHA), non gallic acid، quercelin hydroxy quaretic acid(NHGA) dihydroxy quinone, هذه المركبات تحطم التفاعل المتسلسل في الاكسدة الذاتية بسبب حجز الجذور الحرة اللازمة لاستمرارية تكوين الهيدروبيروكسيدات كما انها قد تعطي طعم غير مرغوب في المنتوج ثم سهولة دمجها الى المنتوج وفعاليتها في الارتباط المختلفة حيث تكون NHGA فعاله في منع الاكسدة او تطور الطعم المتاكسد في الحليب السائل الا انها تزيد من سرعة الاكسدة الذاتية في دهن الحليب كما ان التوكوفيرولات تكون فعالة في منع الاكسدة الذاتية التلقائية او المحفزة بواسطة النحاس في الحليب السائل، اكثر المواد المضادة للاكسدة استعمالا في صناعة الالبان هي doderyl gallate في الحليب الكامل المجفف بالرذاذ او ascorbyl palmitate في الزبد المخزون بدرجة حرارة منخفضة ثم sodium gentisate في الحليب الكامل المجمد او propyl gallate quercitin في السمنة ومن مضادات الاكسدة الطبيعية في الحليب هي فيتامين C,E، كاروتين واللايبيز حيث ان بعض تلك

المواد تكون متخصصة في عملها وفعالة لنوع واحد من اللبيدات ومن طرق منع الاكسدة الاخرى هي التعبئة في عبوات بوجود غاز خامل وذلك عن طريق اخلاء العبوات من الاوكسجين.

طرق قياس الاكسدة: هناك طرق كيمياوية مختلفة لقياس تأكسد اللبيدات ومن تلك الطرق هي:

1. **استعمال حامض الثايوباربتيوريك:** وهو يتفاعل مع اللبيدات المتاكسدة تحت الظروف المناسبة لتكوين صبغة حمراء وكثافة الصبغة الناتجة تتوقف على درجة الاكسدة لأن الصبغة الناتجة عن تفاعل malonic dialdehyde($CHO-CH_2-CHO$) مع المواد الناتجة عن الاكسدة للبيدات في الحليب وتقدر كميا بطول موجي 532 نانوميتر - 540 نانوميتر.
2. **اختبار بيروكسيد ثايوسيانات الحديديك:** اساس الاختبار هو تحويل ايونات الحديدوز الى حديديك بوجود ثايوسيانات الامونيوم فأن مجاميع البيروكسيد الموجودة في الدهن هي الذي تؤكسد ايونات الحديدوز الى حديديك الذي تقاس لونيا بطول موجي 500 – 510 نانوميتر.
3. **اختبار كرايس:** وهو اختبار وصفي يعتمد على تفاعل epihydrin aldehyde مع phloroglucinol لتكوين لون وردي، حيث ان epihydrin aldehyde هو احدى نواتج الاكسدة الذاتية للبيدات.
4. **اختبار البيروكسيدات:** تتم اكسدة اللبيدات بواسطة اضافة اوكسجين الى الاحماض الدهنية غير المشبعة الذي يمكن الكشف عنها بواسطة قابليتها لتحرير الايودين من محلول حامضي لايوديد البوتاسيوم.



$$RO_2 + 2KI + HCl \longrightarrow RO + 2KCl + H_2O + I_2$$

يمكن الكشف عن اليود المتحرر بإضافة النشأ مما يؤدي ذلك الى تكوين لون ازرق الذي يقدر كميا او لونيا حيث ان اثنان من الالكترونات تجهز بواسطة الايوديد لتختزل مول واحد من البيروكسيد وقيمة البيروكسيد يعبر عنها ملي مكافئ لكل كيلو غرام او ملي مول لكل كغم دهن.

ملي مول = ملي مكافئ \ 2.

5. **امتصاص الاشعة فوق البنفسجية:** الاواصر المزدوجة المرتبطة الناتجة عن الاكسدة الذاتية للاحماض الدهنية غير المشبعة يمكن ملاحظتها في المنطقة فوق البنفسجية بطول موجي 233 نانوميتر وهناك طرق مختلفة لقياس مدى ودرجة الأكسدة الذاتية في اللبيدات ومنتجات الالبان الغنية بها حيث يحصل تطور الطعم غير المرغوب المميز بدرجة منخفضة من الاكسدة مثل طرق قياس الانخفاض في درجة عدم التشبع (الرقم اليودي) او الزيادة في الاواصر المزدوجة المرتبطة نتيجة التفاعل، بعض طرق القياس تعبر عن درجة التلف الاوكسيدي بشكل هيدروبيروكسيدات لكل وحدة وزن من الدهون.
6. **استهلاك الاوكسجين:** تفاعل الاوكسجين مع اللبيدات يسمح لقياس اكسدة اللبيدات بواسطة استعمال قطب اوكسجين بواسطة Sensing.
7. **قياس الفوتونات:** اكسدة اللبيدات يبعث فوتونات عند التحليل لجذور peroxy,dioxentane ثم حساب الفوتونات الناتجة باستعمال جهاز خاص لقياس الفوتونات يعرف photomultiply.
8. **فترة التحفيز:** فقابلية ثبات اللبيدات للاكسدة يعتمد على تركيز المواد المضادة للاكسدة الطبيعية والمواد المؤكسدة بعد فترة من الثبات.

ثانيا: تزنخ اللبيدات (التحليل المائي للدهن): يعتبر التحلل المائي للدهن من المشاكل المهمة في صناعات الالبان لان التحلل المائي للدهن ناتج عن تحليل او تحطيم دهن الحليب الى احماض دهنية حرة وكلسيريدات احادية وثنائية، تعزى الاحماض الدهنية الحرة الى الطعم في الحليب ومنتجاته عندما توجد بتركيز مرتفع فأنها تعطي طعم زنخ يعرف بالطعم المر أو البيوتريكي أو الصابوني غير المرغوب اما وجودها بتركيز منخفض ليعطي الطعم المميز المرغوب، هناك تباين في مدى قابلية دهن الحليب او حساسيته لتحليل الدهن مائيا ويمكن حدوثة في الحليب الطازج بواسطة التحريك، التحليل المائي للدهن يحدث بفعل انزيم اللايبيز وهناك نوعين من انزيم اللايبيز الذي تسبب التزنخ في دهن الحليب هي الانزيمات الموجودة طبيعيا في الحليب او الانزيمات من اصل بكتيري ناتجة عن تلوث الحليب ميكروبيولوجيا، تحليل الدهن مائيا بفعل نشاط انزيم اللايبيز يعرف تزنخ تحليلي وبما انه يحدث بفعل انزيم اللايبيز يعبر عنه lipolysis الذي يحدث بدرجة حرارة منخفضة مثل درجة انجماد الماء ومن العوامل المساعدة في التحليل المائي هي التحريك، التجنيس ثم تدفئة وتبريد، يمكن حدوث تزنخ تحليلي في دهن الحليب نتيجة تلوث بالاحياء المجهرية خلال عمليات الحلب، النقل، الخزن، الضخ والتصنيع، هناك بعض انواع العفن الذي تنمو على سطح الزبد والذي

تسبب نوع اخر من التزنخ يعرف تزنخ كيتوني وهو ناتج عن تحطيم الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الى كيتونات من نوع $C_5H_{19}COCH_3$, $C_5H_{11}COCH_3$ الذي تعطي طعم حاد غير مرغوب ومن نتائج التحليل المائي لدهن الحليب هي انخفاض محتوى الكلسيريدات الثلاثية، يقل امتصاص اليود، تزداد الكثافة ومعامل الانكسار، يزداد امتصاص محلول هيدروكسيد البوتاسيوم وتزداد كمية الاحماض الدهنية الذائبة والطيارة.

أنواع التزنخ

1. **تزنخ تحليلي:** تحلل دهن الحليب بواسطة انزيم اللايبيو الى احماض دهنية حرة، كلسيريدات احادية وثنائية ثم كلسيرول، فأن تحرير الاحماض الدهنية الحرة يسبب طعم يعرف بالتزنخ التحليلي ومن العوامل المؤثرة هي الاحياء المجهرية الذي تفرز انزيم اللايبيز ويمكن ان يحدث بدرجات حرارة منخفضة مثل درجة انجماد الماء، عند تبريد الحليب بدرجة 5م وخزن بهذه الدرجة، فأن التحليل المائي للدهن يقل بينما تسخين القشطة الخام لغاية 68م لفترة قصيرة يتبع ذلك تحليل مائي للـــدهن.
2. **تزنخ اوكسيدي:** الاحماض الدهنية غير المشبعة تكون مركز تفاعلات تاكسدية مما تسبب انتاج طعم زيتي، معدني، شحمي وهي طعوم ناتجة بسبب الاكسدة، حيث ان الاصرة المزدوجة في الاحماض الدهنية غير المشبعة هي المركز لتلك التفاعلات لان الدهن سريع لامتصاص الاوكسجين مما ينتج بيروكسيد الذي عندما يتحلل يعطي الديهايدات وكحولات وهذه الالديهايدات تعطي كيتونات هيدروكسيلية.

الطعم والرائحة الناتجة بسبب الطعم المتاكسد تكون بسبب بعضص مركبات البيروكسيد أو منتجاته المتحلله مثل epihydrin aldehyde هذا المركب يتفاعل مع phloroglucinol في اختبار كرايس للدهن المتاكسد حيث يعتقد بأن هذه المادة مكونة من حامض اللينوليك طبقا للتفاعل التالي.

3. **تزنخ كيتوني:** هناك بعض الاعفان الذي تنمو على سطح الزبد الذي تسبب تزنخ يعرف بالتزنخ الكيتوني الناتج عن تحطيم الاحماض الدهنيـــة المنخفضة الى كيتونات $C_9H_{19}CO\text{-}CH_3$ $C_6H_{11}\text{-}CO\text{-}CH_3$ الذي تعطي رائحة قوية.

انواع التحليل المائي للبيدات

أ) **التحليل المائي التلقائي Spontaneous lipolysis**: يحتوي الحليب الطازج المفروز من الضرع على 0,5 ميكرومول احماض دهنية حرةأمل وهذه الاحماض الدهنية ناتجة عن تحليق غير كامل للدهن وهو ذلك التحليل المائي لدهن الحليب الذي يحدث طبيعيا في بعض انواع الحليب عندما يبرد الى درجة حرارة اقل من 15م حالا بعد عملية الحلب حيث تكون سرعة التحليل مرتفعة في البداية وتحصل زيادة ناتجة عن التحفيز أو تلقائية ومن العوامل المهمة المسؤولة عن التباين هي:

1. **مرحلة الحلب**: هناك تباين في انتاج الحليب المتحلل تلقائيا حيث يختلف من حيوان لاخر ضمن القطيع نفسه ومن حيوان لآخر ضمن السلالة ومراحل مختلفة من الحلب ومن يوم لاخر في حليب نفس الحيوان ومن حلبة لاخرى، تعتبر مرحلة الحلب من العوامل المهمة هذا لتباين لنفس الحيوان، فإن الحليب من أي حيوان يكون حساس بأي مرحلة حيث يزداد التحليل التلقائي في نهاية مرحلة الحل.
2. **العلف ومستوى التغذية**: كمية ونوعية العلف لها تأثير علة قابلية الحيوان لانتاج هذا النوع من الحليب التلقائي، الحليب من معظم الحيوانات في مستوى منخفض من التغذية يكون حساس للتحليل التلقائي وخاصة عندما تكون في نهاية مرحلة الحلب، تناول علف جاف وخاصة العلف مرتفع الكربوهيدرات في فصل الشتاء ينتج حليب حساس اكثر من العلف الاخضر في الصيف، دعم الغذاء بالدهن لزيادة دهن الحليب يزيد من التحليل التلقائي كما ان زيت فول الصويا، عباد الشمس تسبب تحليل تلقائي الا ان دعم الغذاء بواسطة زيت العصفر يقلل من التزنخ التلقائي يسبي ارتفاع محتوى الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة.
3. **فصل السنة**: هناك تباينات فصلية للتحليل المائي التلقائي لدهن الحليب وخاصة خلال الاشهر الباردة من السنة وتأثيرها على نهاية مرحلة الحلب ورداءة نوعية العلف مما تنتج حليب حساس لتحلل الدهن.
4. **انتاج الحليب**: الحيوانات ذات الانتاج المنخفض من الحليب اكثر حساسية للتحليل التلقائي من مرتفعة الانتاجية وتأثير مستوى الانتاج له علاقة مع التغذية الرديئة او تقدم مرحلة الحلب وحليب المساء اكثر حساسية من حليب الصباح بسبب قصر فترة الحلب المسائي الذي يكون منخفض انتاج الحليب.

5. مرض التهاب الضرع: يسبب تحليل تلقائي حيث يزداد التحليل التلقائي مع زيادة عدد الخلايا لبكتيرية وهو ناتج عن التلوث الميكروبي وهو يحدث بفعل انزيم اللايبيز الطبيعي في الحليب من الاحياء المجهرية.
6. ماكنة الحلب: استعمال مكائن الحلب الاوتوماتيكية تزيد من تزنخ الحليب بسبب تكوين رغوة نتيجة تحريك الحليب في الانابيب ودمجة مع الهواء مما يعجل من عملية التزنخ.
7. الهرمونات: التوازن الهرموني له تأثير على حساسية الحليب للتحليل التلقائي، فالحيوانات الذي تتناول استروجين تنتج حليب تلقائي التزنخ [11].
8. التداول والخزن: تحت ظروف التداول الصحيح والخزن السليم تحصل زيادة قليلة في محتوى الاحماض الدهنية الحرة في الحليب.

ب) التحليل أو التزنخ المحفز: وهو ناتج عن نشاط انزيم اللايبيز بفعل وسائل فيزياوية وكيمياوية وهو التزنخ الناتج عن وسائل كيمياوية وفيزياوية وهناك العديد من العوامل الرئيسية المسؤوله عن تحفيز التزنخ في الحليب هي:

1. التحريك وتكوين الرغوة: يمكن زيادة نشاط انزيم اللايبيز في الحليب الخام بواسطة التحريك المستمر لان التحريك يسبب تحطيم غلاف حبيبة الدهن مما يجعل الكلسيريدات الثلاثية اكثر حساسية الى نشاط انزيم اللايبيز، دمج الهواء والضخ وتكوين رغوة من العوامل الاساسية لتلف وتحطيم حبيبات الدهن ثم تنشيط انزيم اللايبيز، التحليل المائي للدهن يعتمد على طريقة التحريك، محتوى الدهن، صلابة الدهن، الضخ، درجة الحرارة، مدة التحريك، درجة التحريك، كمية انزيم اللايبيز، طبيعة غلاف حبيبة الدهن، عمر الحليب، درجة حرارة الحليب السابقة لها تأثير على نشاط انزيم الليبيز، مدى وطبيعة تلف حبيبات الدهن خلال التحريك حيث يقدر مدى التلف بواسطة معرفة كمية الدهن الحر في الحليب كما ان التحريك له تأثير على اعادة توزيع الانزيم بين الحليب الفرز والقشطة. تحريك الحليب بدرجة حرارة من 5 – 10م أو 37م ناتج عن زيادة نشاط انزيم اللايبيز المرتبط مع القشطة.
2. تجنيس الحليب الخام: تجنيس الحليب الخام او القشطة يكون محفز قوي لنشاط انزيم اللايبيز الذي يجعل الحليب زنخ خلال خمسة دقائق من عملية التجنيس حيث هناك علاقة بين نشاط الانزيم والضغط ودرجة الحرارة لأن التجنيس يزيد من المساحة السطحية للحبيبات الدهنية لدهن الحليب مما يفسح المجال امام نشاط انزيم اللايبيز،

سرعة تزنخ الحليب الخام تزداد مع عدد مرات ودرجة حرارة التجنيس، خلط حليب مجنس مع الحليب الخام يزيد من نشاط انزيم اللايبيز مما يسرع من تزنخ الحليب الخام.

3. **درجة الحرارة:** تعريض الحليب الخام الى تغيرات بدرجة حرارة يزيد من سرعة تزنخ الحليب حيث ان درجة الحرارة المثلى لنشاط انزيم اللايبيز بين 37-40م يمكن تحفيز الانزيم بواسطة تبريد الحليب الى درجة اقل من 5م ومن ثم تدفئته الى درجة 25-35م ثم اعادة التبريد الى درجة حرارة اقل من 10م او مزج الحليب المبستر مع الحليب الخام. تبريد الحليب الى درجة اقل من 5م والتدفئة الى 25-35م ثم اعادة التبريد الى اقل من 10م تنشط الانزيم.
4. **الانجماد:** انجماد ثم انصهار الحليب يؤدي الى خض الدهن مما يحفز انزيم اللايبيز لتحليل الدهن مائيا، الانجماد البطئ واعادة الانجماد -الانصهار فعال في تحلل الدهن الا ان درجة التحلل اقل من المحفز بواسطة التحريك المتوسط وانجماد الحليب في الحقل من مصادر التنشيط.

تأثير تحلل الدهن مائيا

أ. **عيوب الطعم:** هناك علاقة بين الطعم ومحتوى الاحماض الدهنية الحرة في الحليب لأن الاحماض الدهنية الحرة مسؤولة عن الطعم الزنخ في الحليب وقيم الاحماض الدهنية الحرة من 1 الى 2,74 ملي مكافئ\100غم دهن او 0,7 الى 2 ملي مكافئ\لتر وسبب التباين هو التباين في طريقة العمل المستعملة والقابلية الفردية للكشف عن الطعم وسبب الطعم الزنخ هو الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من كربون 4 الى 12 بينما سبب الطعم المر هو الكلسيريدات وقد يعزى الى الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من 14 الى 18 ذرة كربون.

ب. **عيوب تكنولوجية:** خض الحليب من العوامل الاساسية للطعم الزنخ حيث يحصل فقد الدهن في الحليب الخض خلال عملية الخض لان تحريك او خض الحليب بدرجة حرارة دافئة يسبب ارتفاع فقد الدهن بسبب التجنيس الجزئي لدهن الحليب ويحصل تحلل الدهن في الحليب بسبب اختزال الشد السطحي وعمليات التصنيع كالبسترة والتجنيس تزيد من التزنخ وتقلل من الشد السطحي مما تكون رغوة.

ج. **انتاج الطعم المرغوب:** يلعب تحلل الدهن دوراً مهماً في انتاج الطعم المميز في الحليب وخاصة في المنتجات المنضجة مثل الجبن الذي ينضج بواسطة بكتريا البادئ.

انزيم اللايبيز في الحليب

هناك نوعين من انزيمات اللايبيز في الحليب هي من اصل ميكروبي او توجد طبيعيا في الحليب فالحليب يحتوي انزيمات لايبيز لها القدرة على تحليل الكلسيريدات الثلاثية مما تنتج طعم زنخ، فأن وجود انزيم اللايبيز في الحليب يزيد من حموضة الدهن بعد الخفق، الخض، التجنيس والرج، المعاملات الحرارية كالتبريد والتدفئة للحليب أو تحدث تطورات في الطعم خلال عملية الحلب والتصنيع مثل اخزن المبرد وعملية الضخ حيث يوجد انزيم اللايبيز في معقد الدهن – البروتين او يوجد في البلازما، الحليب الفرز plasma lipase او الغلاف membrane lipase وتعرف بنظام اللايبيز lipase system فالانزيم الموجود في الحليب الفرز يرتبط لدرجة ما الى معقد الكيزين حيث ان الارتباط الى الكيزينات لا علاقة له مع الفوسفات الغروية لأن التركيب الحبيبي الكامل ليست اساسي لارتباط انزيم اللايبيز مع الكيزين وهو يوجد في الحليب بحالة توازن بين الكيزين الذائب والحبيبي، لذلك فإن النشاط بتأثر بواسطة حالة التوازن، ارتباط الانزيم الى الكيزين يزيد من قابلية ثبات الانزيم كما ان اللايبيز الاخر يرتبط مع الخلايا لذلك يمكن الحصول عليه من وحل لفراز حيث يعرف اللايبيز المرتبط بالخلايا ويختلف كليا عن الانزيمات المرتبطة بالكيزين كما يوجد على سطح غلاف حبيبة الدهن في الحليب وهويوجدبتركيز منخفض جدا في الحليب الاعتيادي وبتركيز مرتفع نسبيا في الحليب المتزنخ تلقائيا يعرف لايبيز الغلاف، بعض البكتريا المحبة للبرودة تنتج انزيمات اللايبيز وهي السبب الرئيسي لمشاكل الطعم في الحليب المخزون، تلك الانزيمات تنتج بفعل البكتريا المحبة للبرودة وتكون مسؤولة عن التزنخ التحليلي في الحليب ومنتجاته ومن البكتريا المسؤولة عن هذه الانزيمات هي Acineto bacter spp. , Pseudomonas, Fluorescens, Bacillus, Achromo bacter, Aeromonas, Alcaligenes, Flavo bacterium, Moraxe lla, Micrococus ,Psychrotropic وهي انزيمات الذي تكون مقاومة لدرجات الحرارة المنخفضة.

تخصص انزيم اللايبيز: هناك اربع تخصصات لانزيم اللايبيز لتحليل الدهن مائيا هي:

1. تخصص بين الكلسيريدات وهي تخصص داخلي.
2. تخصص بين الاحماض الدهنية المختلفة في نفس الموقع من الكلسيريدات سواء كانت موقع اول او ثالث ويعرف تخصص خارجي.
3. خصص موقعي وهو متخصص للموقع الثاني من الكلسيريدات الثلاثية.

4. تخصص نوعي أو معين وهو يستعمل للتميز بين الموقع الاول أو الثالث عندما تشغل نفس الحامض الدهني، وانزيم اللايبيز في وحل الفراز يكون متخصص للكلسيريدات الثلاثية الحاوية احماض دهنية قصيرة السلسلة.

العوامل المؤثرة على نشاط انزيم اللايبيز

1. الظروف الفيزيوكيمياوية في الحليب مثل الاس الهيدروجيني والتركيب الايوني.
2. ارتباط الانزيم مع حبيبات الكيزين يؤدي الى تقليل تركيز الانزيم الحر.
3. غلاف حبيبة الدهن الذي يحمي الكلسيريدات الثلاثية من نشاط انزيم اللايبيز بفعل التجنيس الذي يحرر الانزيم وبفكك الغلاف مما يزيد من التحلل المائي للدهن.
4. وجود مثبطات بكميات مختلفة مثل البروتينات ذات وزن جزيئي منخفض مثل البروتيوز – ببتون –3 أو البيومين المصل.
5. درجة الحرارة لها تأثير على تقسيم الانزيم بين حبيبات الدهن والبلازما.
6. عدم ثبات الانزيم وفقد نشاطه يعرقل من تحليل الدهن في الحليب وتزداد قابلية عدم الثبات مع ارتفاع درجة الحرارة مع انخفاض الاس الهيدروجيني ويصبح أكثر ثبات عندما يرتبط مع حبيبة الكيزين.

العوامل المثبطة للانزيم

1. المثبطات الحرارية: المعاملات الحرارية من العوامل الرئيسية لتثبيط نشاط الانزيم في الحليب فالعلاقة بين الوقت ودرجة الحرارة من العوامل الاساسية لتثبيط كامل وهناك عوامل اخرى ترتبط مع المعاملات الحرارية تثبط الانزيم هي حساسية طريقة التقدير، طول فترة الحضن، وجود وتركيز الدهن، المواد الصلبة اللادهنية، وقت التسخين، نوع وظروف دهن الحليب، تسخين الحليب الى درجة حرارة 80م\20 ثانية تحطم كل الانزيمات في الحليب الاعتيادي الا ان التسخين بدرجة 68م، فأن الانزيم يستعيد نشاطة بعد 3 ساعات بدرجة حرارة تحت 60م بينما تدفئة الحليب البارد الى درجة 29-30م ثم اعادة التبريد الى درجة تصلب الدهن تسبب تزنخ الحليب خلال 24 ساعة، يمكن تسخين الحليب الى درجة حرارة 30م او اقل تقلل من درجة نشاط الانزيم، تجميد الحليب ثم انصهاره الى درجة 4م يسبب زيادة في التحليل المائي للدهن مقارنة الى الحليب المخزون بدرجة 4م، اعلى نشاط للانزيم بدرجة حرارة بين 40 الى 50م وهي الدرجة المثلى لنشاط الانزيم.

2. **التحريك:** تحريك الحليب بزيد من سرعة تحليل الدهن في الحليب ومن طرق التحريك الاخرى تزيد من نسشاط انزيم اللايبيز في الحليب هي الاهتزاز، الخض، الضخ، الخفق كما ان تكوين الرغوة بسبب التحريك يحفز تحليل الدهن مائيا بسبب زيادة المساحة السطحية ثم دنترة مواد الغلاف.
3. **التجنيس:** تجنيس الحليب الخام يحصل تزنخ الحليب خلال الخزن لفترة قصيرة جدا كما ان طول وقت التجنيس والضغط المستعمل من العوامل المؤثرة على نشاط اللايبيز لان تجنيس الحليب يسبب تحطيم الحبيبات الدهنية وزيادة المساحة السطحية الذي تزيد من تعرض الدهن لنشاط الانزيم.
4. **المثبطات الكيمياوية:** المعادن الثقيلة لها تأثير عكسي على نشاط اللايبيز مثل الحديد، النحاس، الكوبالت، النيكل، الكروميوم، المغنيسيوم والمنغنيز، معاملة الحليب الفرز الخام مع 4-20 جزء بالمليون من النحاس لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة يسبب فقد 7 –17% من نشاط الانزيم اما 5 جزء بالمليون بدرجة 37م لمدة ساعة واحدة ناتج عن فقد 99%، كلوريد الصوديوم يثبط الانزيم، 0,6 مولار محلول فوسفات، كلوريد، سيانيد البوتاسيوم، كبريتات المنغنيز وكلوريد المغنيسيوم الذي تعيق نشاط اللايبيز ومن العوامل الاخرى هي بيروكسيد الهيدروجين، السيفالين، ثاني كرومات البوتاسيوم، بنسلين، تترامايسين وستربتومايسين ثم الفورمالديهايد، وجود كميات قليلة من كلوريد الكالسيوم الذي تعجل من نشاط الانزيم كما ان وجود هرمون بيتوسين pitocin، Diethyl stibosterol يزيد من نشاط اللايبيز كما ان وجود بروتينات الشرش تحفز نشاط اللايبيز.
5. **الاس الهيدروجيني:** الاس الهيدروجيني الامثل لنشاط انزيم اللايبيز هو ما بين 7 الى 8 وان الزيادة في الاس الهيدروجيني للحليب له تأثير على نشاط الانزيم، فأن الاس الهيدروجيني 5 يسبب تحطيم كامل للانزيم ويكون فعال في اس هيدروجيني اقل من 4,7 ويفقد نشاطه في اس هيدروجيني 7,2 في الدهن.
6. **الضوء والاشعة المتاينه:** انزيمات اللايبيز حساسة جدا للضوء لذلك يحصل تحطيم 4% من نشاط انزيم اللايبيز عندما يتعرض الحليب لاشعة الشمس صيفا لمدة 10 دقيقة من نشاط انزيم اللايبيز عندما يتعرض الحليب لاشعة الشمس بمقدار $6.6x10^4$ راد مما تسبب تحطيم 70% من نشاط الانزيم.

غلاف حبيبة دهن الحليب Milk Fat Globule membrane

اللبيدات لا تذوب في الماء ويوجد الشد السطحي بين الحالات عندما اللبيدات تكون مستحلبة في الماء ويكون الشد كبير جدا وتكون مساحة الشد السطحي كبيره جدا بسبب الشد الداخلي حيث ان حالات الدهن والماء تكون مندمجة او منفصلة الاندماج لا يكون طبقة قشطة بسبب منعها بواسطة استعمال مواد الاستحلاب أي المواد الفعالة سطحيا الذي تكون غشاء حول كل حبية دهن وتقليل الشد السطحي وفي حالة الحليب غير المعامل فأن غشاء الاستحلاب اكثر تعقيدا من المستحلب الصناعي وهو ما يشار له بغلاف حبيبة الدهن في الحليب فأن الاستحلاب يساعد على ثبات الغلاف الذي يحيط حبيبات الدهن في الحليب حيث يكون مكثف من البيومين ومتجمع على الحد الفاصل بين الدهن والبلازما أي ان مستحلب حبيبة الدهن يمتص بروتين المصل ويمكن التعلرف على طبيعة مواد الغلاف الا ان المشكلة الرئيسية هي تلوث مكونات الغلاف بواسطة مكونات الحليب الفرز، تتولد حبيبات دهن الحليب في الشبكة الاندوبلازمية للخلايا الطلائية اللبنية الا ان عملية تكوين حبيبات الدهن غير معروفة بالضبط الا ان هناك اشارة بأن الاوعية الحاوية كلسيــــريدات ثلاثيه مع قطيرات دهنية في داخل الخلايا حيث تنتقل الى منطقةepical من الخلايا الذي فيها فرزت الى alveolar lumen ثم تتحرر من الخلايا بواسطة تغليفها بواسطة اغلفة الاوعية الافرازية، الحبيبات الدهنية الصغيرة تنتقل الى منطقة القاعدة basal في الخلايا الافرازية الى منطقة القمةapical، لاتزال بعض نقاط الغموض حول كيفية نقل حبيبات الدهن عند تحريرها من الخلايا ويحصل احاطة الحبيبات الدهنية بواسطة غلاف مشتق من غلاق البلازما حيث يوجد الدهن في الحليب بشكل حبيبات كروية صغيرة تتراوح في قطرها من اقل من0,1- 22,2 ميكرومول، معظم حبيبات الدهن تكون موجودة بقطر 1-8 ميكرومول حيث ان توزيع الحبيبات الدهنية يقسم الى:

1. حبيبات صغيرة تتألف من 8% من عدد الحبيبات الا انها تشكل نسبة قليله جدا من دهن الحليب.
2. حبيبات متوسطة الحجم تعرف بالحبيبات الرئيسية والذي تشكل حوالي 90% من الدهن الكلي.
3. حبيبات كبيرة الحجم وهي تشكل 2% من الدهن، الحبيبات الدهنية الكبيرة ناتجة عن تماسك وتلاصق الحبيبات الدهنية بعد خروجها من الخلايا الافرازية ويمكن التعبير عن معدل حجم الحبيبات الدهنية كالآتي:

المجموع الكلي لعدد الحبيبات لوحدة الحجم × مكعب القطر

معدل الحجم= ————————————————

المجموع الكلي لعدد الحبيبات لوحدة الحجم × مربع القطر

ومعدل الحجم يتراوح من2-5 ميكروميتر والمساحة السطحية لحبيبة الدهن= 6 × حجم الدهن\معدل الحجم وهي تتراوح من 5-11 م^2\100غم حليب وهناك تباين بين محتوى الدهن ومعدل حجم الحبيبات الدهنية الذي تختلف بين الابقار من نفس السلالة وتقدر بروتينات ولبيدات غلاف حبيبة الدهن حوالي90% من الوزن الجاف للغلاف الا ان هناك تباين كبير بين نسبة البروتين الى الدهن، هذا لتباين بسبب بعض العوامل مثل السلالات، تباينات فصلية، مرحلة الحلب، العمر، معادلة الحليب، عمليات التصنيع المختلفة ويعتبر الدهن من اكثر المكونات الاخرى في الغلاف وتقدر الكلسيريدات الثلاثية معظم اللبيدات التي تلتصق الى الغلاف ومن مكونات الغلاف هي الدهون المتعادلة، الفوسفولبيدات، الكلايكولبيدات مع الكربوهيدرات الذي ترتبط الى البروتين والدهن ومن الكربوهيدرات الموجودة في ارتباط مع اللبيدات والبروتينات هي حامض السياليك، الكلوكوز، الكالاكتوز، المانوز، الفيكوز، نتروجين – خلات الكلوكز امين او الكالاكتوز امين بالاضافة الى وجود كميات قليلة من حامض اليورونيك، الهيبارين مع السايتوكرومات بشكل فسفور –420 او فسفور –5 كما توجد كميات قليلة جدا من RNAوبعض العناصر المعدنية كالحديد، النحاس، النيكل، المغنيسيوم، الكالسيوم، الكوبالت والمولبيدنم. وتقدر اللبيدات المتعادلة اكثر من 27% من اللبيدات الكلية في الغلاف وتعتبر الكلسيريدات الثلاثية هي الاكثر شيوعا من اللبيدات الاخرى وتقدر من 52 – 65% من اللبيدات الكلية، من المحتمل ان تكون نسبة من الكلسيريدات الثلاثية تمتص من نوية الحبيبة الى السطح الداخلي لغلاف حبيبة الدهن وهذه تعرف الكلسيريدات الثلاثية عالية درجة الانصهار ثم وجوج ستيرولات في الغلاف تتضمن كولسترول حر ومؤستر ثم اللانوستيرول ولانوستيرول ثنائي الهيدروكسيل كما توجد احماض دهنية حرة وهيدروكربونات تتضمن بيتا – كاروتين، سكوالين، الفوسفولبيدات الرئيسية في غلاف حبيبة الدهن هي سفنجوميليين، فوسفاتيديل كولين مع ايثانول امين وسيرين ثم اينوسيتول مع مشتقات لايزوفوسفاتيدات، وتشكل الفوسفولبيدات من 50-60% من الفوسفولبيدات الكلية في الحليب وحوالي 5% من اللبيدات الكلية، هناك بعض الانزيمات الذي ترتبط الى غلاف حبيبة دهن الحليب وذات نشاط مرتفع مثل 5- نيوكلوتايد،

فوسفاتيز قلوي وحامضي ثم زانثيــن اوكسيديز وبصــورة عامة فـأن دهـن غـلاف حبيبـة الدهن يتضمن 1-2% من دهن الحليب الكلي، غـلاف حبيبــة الدهن يلعب دوراً مهمـاً في نوعية الحليب المفروز فأن تركيب وصفات غلاف حبيبـة الـدهن يلعـب دوراً مهمـاً في ثبـات الـدهن في الحليـب، هنـاك عـدد مـن العمليـات التصـنيعية المستعملة في صـناعات الالبـان تستطيع ان تؤثر على غـلاف حبيبـة الـدهن الـذي تجعـل الغـلاف يـتغير كليـا عـن الغـلاف الحقيقي والتغيرات تحدث بواسطة التبريـد، التسـخين، التحريـك والتجنـيس الـذي هـا تـأثير على تحريـر بعض مكونات الغلاف مما يسبب تغير في تركيب الغلاف لان بعض البروتينات في الغلاف تكون حساسة للدنتـرة الحرارية كما ان حبيبات الدهن تحرر H_2S عنـد التسخين كما يحصل ترسيب بروتينات المصل وفوسفات الكالسـيوم، المعاملـة الحراريـة بدرجـة 80م لمدة 15 ثانية تسبب نقل النحاس من البلازما الى الحبيبات الدهنيـــة كمـا تسـبب تغير في طاقة زيتا، المعاملة الحرارية تسبب انخفاض في قابلية التماسك كمـا يحصـل امتصـاص مـواد جديـدة مع فقـد في مكونـات الغـلاف لاصلية بسـبب ملامسـة الفقاعـات الهوائيـة او زيـادة المساحة السطحية للدهن حيث ان المـواد الممتصـة تتـالف مـن بروتينـات البلازمـا، تركيـب وكمية المادة الممتصة على سطح حبيبة الدهن يعتمد على مكونـات غـلاف حبيبـة الـدهن، درجة التحريك، درجة الحرارة، نسبة الدهن الى البروتين ثم درجة حـرارة وضغط التجنـيس، فالصفات الفيزياوية والكيمياويــة لحبيبات الدهن تعتمد على حجم الحبيبات وغلاف حبيبة الدهن، وجود وتكوين بلورات دهنية ثم الظروف الخارجية مثل التحريك، التجنيس، الخفق، قابلية ثبات حبيبات الدهن ثم تكوين طبقة القشطة ويتغير حجـم الحبيبـات مـع المعـاملات الحرارية

عزل غلاف حبيبة الدهن: هناك عدة طرق متوفرة لفصل او عـزل كـل او جـزء مـن الغشاء أو الغلاف وتتضمن الخطوة الاوليـة هـي عـزل او فـرز القشطة عـن الحليـب بواسـطة الطرد المركزي عالي السرعة الذي يسبب بعض التلـف او بواسـطة الجاذبيـة الارضـية، حيـث يتم غسل القشـطة من 3 – 6 مرات مع الماء او محلول منظم مخفف بواسطة التخفيف والفرز بالجاذبيـة، الامـلاح الذائبـة والجزيئـات الصـغيرة الاخـرى يمكـن فقـدها الى المصـل والتلـف الميكانيكي يسبب ازالـة تلـك الجزيئـات مـن الطبقـات الخارجيـة المرتبطـة ويمكـن ان يسـبب التجنيس وامتصاص مكونات المصل حيث يحصل فقد كميات قليلة خلال كـل دورة غسـيل، القشطة المغسولة يتم عدم ثباتها بواسطة الخض او الانجمـاد ثـم يـتم صـهر الـدهن وخاصـة الكلسيريدات الثلاثية ويفصل عن مواد الغلاف والطرد المركزي ومعاملة القشطة المغسـولة مع مواد فعاله سطحيا.

التركيب الكيمياوي الاجمالي لغلاف حبيبة الدهن: يمكن انتاج0,5-1,5غم من مواد غلاف حبيبة الدهن\100غم دهن وهناك تباين مع تاريخ درجة الحرارة، تقنية الغسل، التعتيق، التحريك والنقل، التركيب الكيمياوي الاجمالي لمكونات الغلاف في حليب الابقار معروف ومثبت علميا (جدول – 47).

جدول (47) التركيب الكيمياوي الاجمالي لغلاف حبيبة الدهن في الحليب

المكون	ملغم \100 غم حبيبة	ملغم \ $م^2$ سطح حبيبة	% من الغلاف الكلي
بروتين	900	4,5	41
فوسفولبيد	600	3	27
سيربروسيدات	80	0,4	3
كولسترول	40	0,2	2
كلسيريدات متعادلة	300	1,5	13
ماء	280	1.4	13
كلي	2200	11	100

ومن خلال الدراسات التي اجراها العديد من الباحثين يمكن تحديد التركيب الكيمياوي الاجمالي لمكونات غلاف حبيبة الدهن (جدول –48) تشكل البروتينات واللبيدات اكثر من 90% من الوزن الجاف من مواد الغلاف وهناك تباين واسع في تلك القيم بسبب التباين في طرق التحضير او بسبب التباين في السلالات وفصول السنة ومرحلة الحلب ومعاملة الحلب ويحتوي غلاف حبيبة الدهن من انسجة الكبد كميات قليلة جدا من الكلسيريدات الثلاثية وتظهر الفوسفولبيدات والكلايكولبيدات اكثر ثبات في الكمية لكل وحدة بروتين والكربوهيدرات الموجودة في اللبيدات السكرية حامض السياليك وخاصة N-acetylneuraminic acid N-acetylgalactosamine galactose, glucose وتتضمن الكربوهيدرات المرتبطة مع البروتين تلك الموجودة في اللبيدات السكرية وهي N-acetylglucosamine ,mannose fucose كما تحتوي احماض اليورونيك في مواد غلاف حبيبة دهن حليب الابقار كما يوجد hyaluronic acid,chondroitin sulphate,heparin sulphate كمكونات حامض اليورونيك الذي يوجد في غلاف حبيبة دهن حليب الانسان بتركيز 10 اضعافه في حليب الابقار كما يحتوي الغلاف على الكروموسومات بشكل b,P420,RNA وخالي من DNA في غلاف

الابقار والانسان والفار بالاضافة الى وجود النحاس، الحديد، الكبريت، المنغنيز، المغنيسيوم، المولبيدم، الكالسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم والزنك.

مكونات غلاف حبيبة دهن الحليب

1. **بروتين غلاف حبيبة الدهن:** طبقا للطرق التحليلية المطبقة، فأن الغلاف قد يحتوى او لا يحتوي بروتينات الحليب الفرز مثل الكيزينات وبروتينات الشرش، فأن حصل تلف للغلاف قبل الفصل او العزل، فأنه يحتوي كمية ملحوظة من تلك

جدول (48) التركيب الكيمياوي الاجمالي لغلاف حبيبة دهن حليب الابقار

الصنف	الكمية
البروتين	25-60 %
اللبيدات الكلية	0,5 – 1,2 ملغم \ ملغم بروتين
الفوسفولبيدات	0,13 – 0.34
فوسفاتيديل كولين	34 % من الفوسفولبيدات الكلية
فوسفاتيدي ايثانول امين	28 % من الفوسفولبيدات الكلية
السفنجوميلين	22% من الفوسفولبيدات الكلية
الفوسفاتيديل اينوسيتول	10 % من الفوسفولبيدات الكلية
الفوسفاتيديل سيرين	6 % من الفوسفولبيدات الكلية
اللبيدات المتعادلة	56 – 80 % من اللبيدات الكلية
الهيدروكربونات	1,2 % من اللبيدات الكلية
الستيرولات	0,2 –2,5% من اللبيدات الكلية
استرات الستيرول	0,1-0,8% من اللبيدات الكلية
الكلسيريدات	53 – 74 % من اللبيدات الكلية
الاحماض الدهنية الحرة	0,6 – 6,3 % من اللبيدات الكلية
السيربروسيدات	3,5 ملي مول \ ملغم بروتين
الكانكليوسيدات	6 – 7,4 ملي مول حامض سياليك \ ملغم بروتين
حامض السياليك الكلي	63 ملي مول \ ملغم بروتين
هكسوزات	0,6 ميكرو مول \ ملغم بروتين
هكسوزامينات	0,3 ميكرومول \ ملغم بروتين
سايتوكروم P420+ b5	30 بنكومول \ ملغم بروتين
احماض يورونيك	99 نانوغرام \ ملغم بروتين
رناRNA	20 ميكروغرام \ ملغم بروتين

البروتينات ويحتوي الغلاف على بروتينات فريدة من نوعها الذي لا توجد في حالة الحليب الفرز والعديد من البروتينات هي بروتينات سكرية والذي تحتوي كمية ملحوظة من الكربوهيدرات مثل الهكسوز 2,8-4,15% هكسوز امين 2,5-4,5%، حامض السياليك 1,3-2,6% ويوضح فصل البروتينات في مجال الهجرة الكهربائية باستخدام الهلام و sds باستعمال صبغة الفضة للهلام يحصل تحلل البروتين الى حوالي 60 شريط مميز تتراوح كتلته الجزيئية من 11 الى 250 كيلو دالتون وتوجد معظم هذه البروتينات بتراكيز منخفضة جدا والذي يمكن الكشف عنها فقط عند استعمال الهلام المصبغ بالفضة وليس باستعمال coomassie blue بعض تلك البروتينات ممكن ان تكون اجناس وراثية كما يحتوي الغلاف على بلازمين يشبه البروتينيز وبعضها ببتيدات صغيرة جدا ممكن ان تكون اجزاء من بروتينات كبيرة وثلاث بروتينات رئيسية ذات اوزان جزيئية 155، 67، 48 كيلو دالتون هي انزيم الزانثين اوكسيديز، butyrophilin , و B glycoprotein على التوالي باستعمال SDS-PAGE كما يمكن الكشف عن 5 أو 6 بروتينات سكرية بواسطة التصبيغ باستعمال كاشف Schiff تنتشر حبيبات دهن الحليب في الحليب والذي تكون محاطة بواسطة غشاء رقيق ويكون البروتين مرتبط مع الغشاء بشكل معقد من البروتينات والانزيمات منها البروتينات الدهنية والفوسفاتيز القلوي والزانثين اوكسيديز الممتصة على سطح حبيبة الدهن الذي يمكن عزلها بالغسل للقشطة ويمكن وصف درجة ارتباط البروتينات مع الاغشية الحيوية المختلفة وهي بروتينات integral او بروتينات peripherial، ويرتبط بروتين integral بقوة مع الغلاف ولا يمكن ازالته بالغسيل بسهوله بواسطة الانواع المختلفة من المنظفات بينما مرتبط بروتين peripheral برخاوة مع الغلاف ويمكن ازالته بسهولة بواسطة الغسيل وارتباط الفا لاكتالبيومين مع انزيم كالاكتوسيل ترانزفيريز في جهاز كولجي في الغدد الافرازية اللبنية ويعتبر الفا لاكتالبيومين من نوع peripheral لانه مرتبط مع GTP استعمال PAGE-SDS مع تصبيغ الفضة للهلام يعطي حوالي 60 شريط منفصل تتراوح في وزنها الجزيئي من 11- 250 كيلو دالتون ومعظم هذه البروتينات موجودة بتركيز منخفض جدا والذي يمكن ملاحظتها عندما يصبغ الهلام بواسطة الفضة فقط وليست Coomassie blue، بعض هذه البروتينات ذات اشكال وراثية لأن FGM يحتوي بروتينيز يشبه البلازمين وبعض اللبيدات الصغيرة الذي تكون اجزاء من البروتينات الكبيرة وهناك ثلاث بروتينات رئيسية ذات كتله جزيئية من 67155 و48 كيلودالتون هي الزانثين اوكسيديز butyrophilin و glycoprotein B على التوالي ويمكن الكشف عن 5 الى 6 بروتينات سكرية.

الزانثين اوكسيديز: يحتاج الحديد والمولبيدنم وفلافين ادنين ثنائي نيوكلوتيد FAD مرافق له القدرة على اكسدة اللبيدات عن طريق انتاج جذور superoxide وهو يمثل حوالي 20% من بروتين MFGM ويحصل فقد جزء من الغشاء عند التبريد و isoelectic focusing مما يدل ذلك على وجود ما لايقل عن اربعة اشكال وراثية ذو نقطة تعادل كهربائية في مدى 7-7,5.

Butyrophilin: من بروتينات MFGM الرئيسية ويسمى بسبب الفته العالية لبيدات الحليب وهو محب للدهن جدا ومن الصعب ذوبان البروتين السكري الذي لا يذوب او يذوب فقط في معظم مذيبات البروتين مثل المنظفات ويشير IEF الى وجود اربعة اشكال في نقطة التعادل الكهربائي من5,3 وهو يتكون من 526 حامض اميني ذات كثافة جزيئية بدون كربوهيدرات هي56460 دالتون، مرتبط مع الفوسفولبيدات وربما يحتوي احماض دهنية مرتبطة تساهميا ويقع فقط في سطح الخلية للخلايا الطلائة اللبنية مما تعمل على تفكك حبيبات الدهن، العديد من البروتينات الثانوية في الغرف وتمثل بروتينات الغلاف 1% من البروتينات الكلية في الحليب.

2. اللبيدات: يحتوي الغلاف من0,5-1% من اللبيدات الكلية في الحليب ويتركب من الفوسفولبيدات واللبيدات المتعادلة بنسبة 2: 1 مع كميات قليلة من اللبيدات الاخرى (جدول-47,48) والتلوث مع لبيدات النوية هي من المشاكل الرئيسية، الفوسفولبيدات الرئيسية هي السفنجوميلين وفوسفاتيدات الكولين، الايثانول امين، الاينوسيتول والسيرين (جدول-48) بالاضافة الى وجود مشتقات اللايزو فوسفوتيدات، فالفوسفولبيدات هي الفوسفاتيديل كولين، الفوسفاتيديل ايثانول امين والفوسفوميلين بنسبة 2: 2:1، الاحماض الدهنية الاساسية ونسبها المئوية في الفوسفولبيدات هي 5% من C14:0، 25% منC16:0، 14% من C18:0، 25% من C18:1، 9% من C18:2، 3% من C22:0، و3% من C24:0 ويحتوي الغلاف على نسبة اعلى من الاحماض الدهنية غير المشبعة المتعددة اكثر من الحليب واكثر حساسية للاكسدة، السيربروسيدات غنية في الاحماض الدهنية طويلة السلسلة الذي تعزى الى قابليـة ثبات الغشاء ويحتوي الغلاف العديد من اللبيدات من السكريات (جدول –49) وكمية وطبيعة اللبيدات المتعادلة الموجودة في مواد غلاف حبيبة الدهن يسبب صعوبة التعرف عليها وتتألف من83-88% من الكلسيريدات الثلاثية، 5-14% من الكلسيريدات الثنائية، 1-5% من الاحماض الدهنية الحرة ومستوى

الكلسيريدات الثنائية مرتفع في الغلاف اكثر من دهن الحليب الكامل وتوجد الاحماض الدهنية البالمتيك، الستياريك، الميرستيك، الاوليك، والليوريك ومعظم الستيرولات واسترات الستيرول وفيتامينA والكاروتينويدات والسكوالين في الحليب مذابة في نواة حبيبة الدهن وبعضها موجود في الغلاف، تقدر اكثر من نصف اللبيدات الكلية في الغلاف واكثرها شيوعا هي الكلسيريدات الثلاثية (جدول-48) والذي تكون ممتصة من نوية الحبيبة على الوجة الداخلي من الغلاف وهذه الكلسيريدات ذات درجة انصهار عالية وتحتوي نسبة عالية من سلاسل الاسيل طويلة السلسلة مقارنة مع الكلسيريدات الثلاثية في الحليب ويختلف محتواها المرتبط مع الغلاف مع اختلاف الظروف وهي مرتبطة مع الوجة الداخلي من الغلاف، وتتضمن الستيرولات في غلاف حبيبة دهن حليب الابقار الكولستيرول واسترات الكولسيترول واللانوستيرول وثنائي هيدرولانوستيرول ويشكل غير المؤستر 6% من الكولستيرول الكلي بالاضافة الى وجود العديد من الاحماض الدهنية الحرة والهيدروكربونات مثل بيتا كاروتين والسكوالين ويحتوي غلاف حبيبة دهن حليب الانسان على glucosyl & lactosylceramide ويعتبر galactosylceramide هو السيربروسيد الرئيسي بالاضافة الى وجود ست كانكليوسيدات في حليب الابقار(جدول -49) الا ان الرئيسي هو disialoganglioside GD أو ما يطلق عليه disialohematoside وتحتوي السفنجوميلينات، السيربروسيدات والكانكليوسيدات الحليب على احماض دهنية طويلة السلسلة.

جدول (49) التركيب البنائي للكلايكوسفنجولبيات في مادة غلاف حبيبة دهن حليب الابقار.

التركيب البنائي	كلايكوسفنجولبيدات
β-glucosyl –(1→4)-ceramide	Glycosyl ceramide
B-glucosyl-(1→4)-β-glucosyl(1→1)ceramide	Lactosyl ceramide
B-neuraminosyl-(2→3)-galactosyl-glucosyl-ceramide	GM_3 hematoside
B-N-acetylgalactosaminyl –(neuraminosyl)-galactosyl –glucosyl ceramide	GM_2
Galactosyl-N-acetyl galactosaminyl-(neuraminosyl)-galactosyl –glucosyl ceramide	GM_1
(disialohematoside)neurminosyl-(2→8)neuraminosyl-(2→3)galactosyl glucosyl ceramide	GD_3

كلايكوسفنجولبيدات	التركيب البنائي
GD_2	N-acetyl galactosaminyl –(neuraminosyl-neuraminosyl)+ galactosyl-glucosyl ceramide
GD_1	Galactosyl-N-acetyl galactosaminyl –(neuraminosyl)neuraminosyl –galactosyl-glucosyl ceramide

3. مكونات الغلاف الأخرى:

أ. **المعادن النادرة:** يحتوي الغلاف من5-25% من النحاس الطبيعي ومن30-60% من الحديد الطبيعي في الحليب بالاضافة الى العديد من العناصر الاخرى مثل الكوبالت، الكالسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، المغنيسيوم، المنغنيز، الموليبدنم والزنك بمستويات قليلة جدا ويعتبر الموليبدنم هو أحد مكونات انزيم الزانثين اوكسيديز.

ب. **الانزيمات:** يحتوي الغلاف العديدي من الانزيمات (جدول –50) والذي تكون ذات درجة عالية من التخص مثل 5¯-nucleotidase ,phosphodiesterase I adenosine triphosphatase, والذي تعمل كانزيم marker لاغشية البلازما من بعض الانسجة، تتكون الانزيمات من السايتوبلازم واغلفة الخلايا الافرازية والموجودة في الغلاف بسبب الية افراز الحبيبات من الخلايا الذي تمتص بسرعة من الامعاء، الاحماض الدهنية الطويلة السلسلة والمتوسطة السلسلة تمتص بكفاءة اكثر بشكل كلسيريد احادي في الموقع الثاني بشكل حر وهو مهم عند هضم اللبيدات بواسطة الاطفال الذي هم القدرة على محدودية هضم اللبيدات بسبب غياب الاملاح، الاطفال الرضع يهضمون دهن الحليب اكثر عند غياب املاح الصفراء وبسبب ارتفاع نسبة C16:0 المؤستر في الموقع الثاني.

التركيب البنائي للغلاف: تمت دراسة التركيب البنائي لغلاف حبيبة الدهن من قبل العديد من الباحثين ويحتاج فهم التركيب البنائي ثلاث عمليات هي تكوين من قطيرات الدهن السائلة من الكلسيريدات الثلاثية المخلقة في او على الشبكة الاندوبلازمية في الخلية وحركة القطيرات الدهنية من خلال الخلية وافراز الحبيبات من الخلية الىLumen ويتولد مواد غلاف حبيبة الدهن من مناطق غشاء البلازما ومن الشبكة الاندوبلازمية ولربما من المقصورات الخلوية الداخلية ويشتق جزء من مواد غلاف حبيبة الدهن من غشاء البلازما المسمى الغشاء الاولي أو الابتدائي الذي يملك غشاء ثنائي الطبقة وتشتق المكونات من الشبكة الاندوبلازمية الذي تظهر احادية الطبقة من البروتينات واللبيدات القطبية الذي

تغطي لبيدات النواة الغنية بالكلسيريدات الثلاثية للحبيبات قبل افرازها وهذه الطبقة الاحادية أو مواد الغطاء تكون مقصورات لبيد النواة في داخل الخلية وتساهم في الانتشار الداخلي الذي من خلالها تنمو القطيرات في حجمها مكونات الغطاء تتضمن تداخل القطيرات المتولدة بشكل قطيرات صغيرة في الشبكة الاندوبلازمية وتتولد حبيبات دهن الحليب بشكل قطيرات جدول(50) الانزيمات في غلاف حبيبة الدهن في الحليب.

الرقم التصنيفي	الانزيم	الرقم التصنيفي	الانزيم
EC 1.2.3.2	Xanthine oxidase	EC 1.6.4.3	Lipoamide dehydrogenase
EC 1.6.99.3	NADH oxidase	EC 1.8.3.2	Thiol oxidase
EC 1.11.1.6	Catalase	EC 1.6.99.1	NADPH oxidase
EC 3.1.7.2	Acid phosphatase	EC 2.3.2.1	Γ-glutamyl transferase
EC 3.1.3.5	N-nucleotidase	EC 2.4.1.1	Galactosyl transferase
EC 3.1.1.8	Cholinesterase	EC 3.1.3.1	Alkaline phosphatase
EC 3.1.3.9	G-6-phosphatse	EC 3.1.4.1	Phosphatidic esterease I
EC 3.4.21.7	Plasmin	EC 3.6.1.15	Inorganic pyrophosphatase
EC 3.2.1.21	β-glucosidase	EC 3.2.1.1	UDP-glycosyl hydrolase
EC 3.1.4.22	Ribonuclease	EC 3.2.1.23	β-galactosidase
EC 4.1.2.13	Aldolase	EC 6.4.1.2	Acetyl CoA carboxylase

دهنية صغيرة في الشبكة الاندوبلازمية حيث يحصل تجمعها في مناطق معينه على اللشبكة الاندوبلازمية وتجمع هذه اللبيدات بسبب التخليق الموقعي في تلك المناطق او من مناطق التخليق الحيوي ويحصل تجمع الكلسيريدات الثلاثية بين انصاف الاغشية ثنائية الطبقة والمتحررة من الشبكة الاندوبلازمية الى السايتوبلازم بشكل قطيرات مغطاة نصف السايتوبلازم لغشاء اتلشبكة الاندوبلازمية.

افراز حبيبات دهن الحليب: الية افراز قطيرات الدهن من mammocyte ويتم تغليف حبيبات الدهن بواسطة غشاء لحد معين وعند تتفكك من الخلية تحاط بواسطة غشاء ويحصل ارتباط قطيرات الدهن في مناطق من غشاء البلازما ولا يكون سطح القطيرات

في اتصال مع الغشاء مباشرة وخلال عملية الافراز فأن حبيبات دهن الحليب تغلف بواسطة غشاء البلازما.

العوامل الذي تؤثر على صفات غلاف حبيبة الدهن

1. السلالات: تسبب تباين في حجم حبيبة دهن الحليب.
2. الغذاء: تركيب غلاف حبيبة الدهن وبصورة خاصة تركيب الاحماض الدهنية يختلف مع اختلاف العلف كما تحصل تغيرات في تركيب الاحماض الدهنية للدهن المتعادل بعد تناول زيت جوز الهند لأن العلف يسبب تغيرات في مكونات الدهن الا ان تركيب الاحماض الدهنية للفوسفولبيدات لا يتأثر بواسطة التغيرات في محتوى الدهن، ان تركيب الاحماض الدهنية للفوسفولبيدات لا يتأثر بواسطة التغيرات في محتوى الاحماض الدهنيه غير المشبعة للعلف، تناول اعلاف غنية بزيت فول الصويا، عباد الشمس الذي تزيد من نسبة عالية من اللينوليك، الاعلاف الليفية تزيد من محتوى الفوسفاتيديل ايثانول امين بينما يخفض محتوى الفوسفاتيديل كولين والسفنجوميليين.
3. مرحلة الحلب: معظم التغيرات في تركيب غلاف حبيبة الدهن يحدث خلال انتقال الحليب من اللبأ الى الحليب الاعتيادي، فأن التباين في مستوى الدهون المتعادلة في غلاف حبيبة الدهن، يلاحظ خلال مراحل الحلب كما يختلف محتوى الفوسفولبيدات مع تغير مرحلة الحلب مما تزيد من محتوى الفوسفاتيديل اينوسيتول.
4. تحريك الحليب: تحريك الحليب بسبب عدم ثبات غلاف حبيبة الدهن مما يزيد من حساسية دهن الحليب للمهاجمة بواسطة انزيمات اللايبيز مما يحرر احماض دهنية حرة تعطي طعم متزنخ للحليب.
5. محتوى النحاس: التلوث بالنحاس يؤدي الى اكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة للفوسفولبيدات لغلاف حبيبة الدهن مما تعطي طعم غير مرغوب كما تسبب تحطيم العوامل المثبته للغلاف لأن تسخين الحليب يسبب انتقال النحاس من المصل للحليب الى الغلاف مما يزيد من ارتباط الغلاف مع النحاس مما يزيد ذلك من حساسية الغلاف للاكسدة.
6. المعامله الحرارية: المعاملات الحرارية تسبب فقد في مكونات الغلاف، فأن المعاملة الحرارية بدرجة حرارة عالية جدا يخفض من محتوى الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة في الفوسفولبيدات.

7. **التجنيس:** يقل حجم حبيبات الدهن الى ميكرون واحد مع زيادة في المساحة السطحية من 4 لغاية 10 مرات كما يعيق تكوين طبقة قشطة لأن الغلاف الجديد لا يساعد في تكوين طبقة القشطة.
8. **الانجماد والتجفيف:** الانجماد والانصهار بسبب عدم ثبات الغلاف مما يزيد من حساسية الدهن للاكسدة.
9. **مرض التهاب الضرع:** الصفات الفيزياوية والتركيب الكيمياوي للدهو هو الاخر يتغير مع الاصابة بمرض التهاب الضرع حيث وجدت هناك حبيبات دهنية اصغر من 4ميكروميتر ووجود اقل عدد من حبيبات الدهن عند الاصابة أي ان كمية وتركيب غلاف حبيبة الدهن يتأثر بمرض التهاب الضرع حيث وجد انخفاض في كمية غلاف حبيبة الدهن مع ارتفاع نسبة محتوى اللبيدات والكولسترول وانخفاض مستوى الفوسفولبيدات، فأن انخفاض مكونات غلاف حبيبة الدهن يؤدي الى تغيرات فيزياوية في القشطة وطول فترة الخض مع انتاج زبد ضعيف القوام ويكون يخفض محتوى الفوسفولبيدات ويزيد محتوى الكولسترول مقارنه مع الحليب الاعتيادي، فأن الانخفاض في محتوى الفوسفولبيدات ناتج عن زيادة حساسية حبيبات الدهن للمهاجمة بواسطة انزيم اللايبيز مما يزيد من محتوى الاحماض الدهنية الحرة مما بقلل من قابلية ثبات الحليب للمعاملات الحرارية.

الدهن كمستحلب

يوجد الدهن في الحليب بشكل حبيبات دقيقة ونوع مستحلب الحليب هو الدهن في الماء وهذه الصفة لها تأثير على العديد من صفات الحليب مثل اللون، اللزوجة، الدسامة ومعدل قطر حبيبات الدهن في الحليب يتروح من0,1-0-20 ميكروميتر وبمعدل3,5 ميكروميتر والمدى والمعدل يتباين مع السلالة، صحة الحيوان، مرحلة الحلب، فأن حجم وتوزيع حبيبات الدهن في الحليب يقدر بالميكروسكوب الضوئي والتشتت الضوئي باستعمال Malvern Mastersizer أو العد الالكتروني electronic counting مثل Coulter، التوزيع التكراري لعدد الحبيبات وحجمها هو وظيفة القطر وعدد كبير جدا من الحبيبات الصغيرة يشكل 75% من الحبيبات ذات القطر اقل من 1 ميكروميتر وهي تمثل نسبة قليلة من حجم او اكسدة الدهن الكلي، ومعدل قطر حبيبات الدهن في الحليب حوالي0,8 ميكروميتر فقط وان معدل حجم حبيبة الدهن في الحليب في بعض المناطق اكبر من ذلك في مناطق اخرى لبعض سلالات الابقار ويقل معدل قطر حبيبات الدهن مع تقدم

مرحلة الحلب، ويحتوي الحليب 15×10^9 حبيبة\مل مع مساحة سطحية كلية 1,2–2,5م^2\ غم دهن.

مثال: نفرض ان محتوى الدهن 40% ومعدل قطر حبيبة الدهن 3 ميكلروميتر

حجم حبيبة الدهن المثالية = ¾ نق3 ط=¾ × 7\22 × (3)^3\ 2 =14 ميكروميتر مكعب،

1 مل من الحليب يحتوي 0,04 غم دهن = $4,4 \times 10^{10}$ ميكروميتر

1مل حليب يحتوي = $4,4 \times 10^{10}$ \ 14 = $3,14 \times 10^9$ حبيبة

المساحة السطحية للحبيبة المثالية = 4 نق^2 ط

= 4 ×22\ 7 × 9\4=28,3 ميكروميتر مربع

المساحة المتداخلة لكل 1مل حليب = $3,14 \times 10^9 \times 28,3 = 88,9 \times 10^9$

ميكروميتر مربع =889 سم^2=0,9م^2

المساحة السطحية المتداخلة\ غم دهن = $0,04\backslash 1 \times 88,9 \times 10^{-3}$ = 2,22 م^2

قابلية ثبات مستحلب دهن الحليب: صفة قابلية او عدم قابلية الثبات في مستحلب دهن الحليب من الصفات المهمة جدا بخصوص العديد من الصفات الفيزياوية والكيمياوية في الحليب ومنتجاته وقابلية ثبات المستحلب تعتمد على كثافة مكونات غلاف حبيبة الدهن وهذا الغلاف قابل للتلف كليا او جزوئيا خلال عمليات التصنيع لمنتجات الالبان والعوامل الذي ها علاقة مع قابلية الثبات هي عدم ثبات المستحلب ومن العوامل هي:

1. **مستحلب الدهن:** يكون مستحلب اللبيدات غير ثابت بسبب الفروقات في الكثافة بين اللبيدات والمصل وهي 1,036 و 0.9 غم/سم^3 على التوالي الى الحليب الذي يسبب طوفان حبيبات الدهن او القشطة طبقا لقانون ستوك

$$V=2r^2 (p_1-P_2)g / 9\eta$$

حيث ان V هي معدل تكوين القشطة r هي نصف قطر حبيبات الدهن، p_1,p_2 هي كثافات المصل والدهن على التوالي، g هي التعجيل بسبب الجاذبية η هي اللزوجة

2. **الشد السطحي بين الزيت والمصل:** وهي الصفة الذي تقل بواسطة استعمال مستحلبات وعندما يحصل تماسك الحبيبات الدهنية بعضها البعض الآخر مما يكون الضغط في داخل الحبيبات الصغيرة اكثر من الحبيبات الكبيرة وان عدم الثبات يتأثر بواسطة محتوى الدهن ومعدل الحركة ونسبة الدهن والهواء وحجم الحبيبات الدهنية.
3. **تكوين طبقة القشطة في الحليب:** تتكون طبقة القشـطة في الحليب خلال 20 دقيقة بعد عملية الحلب وتتكون نتيجة ارتفاع الحبيبات الفردية ذات القطر 4 ميكروميتر طبقا لقانون ستوك الذي تاخذ 50 ساعة ويتأثر معدل سرعة تكوين طبقة القشطة بواسطة تجمع حبيبات الدهن لتكوين كتل من 10-800 ميكروميتر لأن الحليب يسحب من الضرع وفيه الحبيبات الدهنية بشكل منفرد ومعدل سرعة الصعود يعتمد على نصف قطر الحبيبات الفردية ويحفز تكوين التجمعات بسبب التفاوت في الحجم لحبيبات الدهن في الحليب وترتفع الحبيبات الكلية اسرع من الصغيرة مما تكون كتل دهنية.

تحلل الدهن مائيا lipolysis

يحفز تحلل دهن الحليب مائيا بواسطة الانزيمات مما تكون مشكله في صناعة الالبان بسبب انتاج عيوب الطعم الزنخ في الحليب ومنتجاته والانزيمات الذي لها القدرة ان تحفز تحلل الكلسيريدات الثلاثية هي اللايبيزات والاستيريزات الذي تختلف اساسا في انشطتها النسبية على المادة الذي تعمل عليها بشكل محلول أو مستحلب ومن انواع اللايبيزات هي لايبيزات الحليب والذي تنتج احماض دهنية حرة مسؤولة عن الطعم المميز في الحليب ومنتجاته وتخصص الانزيمات المحللة للدهن يعتمد على طول سلسلة الاحماض الدهنية ونوع الكلسيريد ونوع المادة الذي يعمل عليها الانزيم.

تأثير عمليات التصنيع على دهن الحليب

تتأثر قابلية ثبات الدهن بالتحريك والتجنيس ولالمعاملات الحرارية والتركيز والتجفيف والتجميد فأن تشقق غلاف حبيبة الهن نتيجة العمليات اعلاه يسبب زيادة في

حساسية دهن الحليب للتزنخ والطعم المحفز بالضوء ونضوح الدهن الا انها تقلل من حساسية الغلاف للاكسدة المعدنية وتكون حبيبات الدهن قابلية للتحطيم نسبيا وحساسة للتلف خلال عمليات التصنيع وتقل قابلية ثبات المستحلب بسبب طرد مكونات الغلاف بسبب التحريك والتجنيس والمعاملة الحرارية والتركيز والتجفيف والانجماد وتزداد قابلية اعادة ترسيب الغلاف من حساسية الدهن للتزنخ التحليلي والطعوم المحفزة بالضوء وانفصال الدهن الا انها تقل الحساسية تجاه الاكسدة المحفزة بالمعادن، ويمكن توضيح تاثير عمليات التصنيع بما يلي:

1) تجهيز الحليب اوالتزنخ التحليلي: التزنخ التحليلي في الحليب ومنتجاته من المشاكل الرئيسية في صناعة الالبان في معظم دول العالم وانتاج الحليب في الحقل ونقله الى المعمل من العوامل الاساسية لتلف غلاف حبيبة دهن الحليب ويحدث التلف في عدد من المراحل مختلفة خلال عملية الحلب وتكوين الرغوة بسبب دخول الهواء في اقماع جهاز الحلب مما يسبب امتصاص الهواء في كوب الحلمة والتحريك يسبب التاقاطعات العمودية في الانابيب الحليب وهو ناتج عن هدم تحليلي للبيدجات الحليب الذي يحفز بواسطة انزيمات اللايبيزات مما تنتج احماض دهنية حرة بعضها يملك طعوم غير مرغوبة وفي بعض الاحيان تكون مرغوبة وهي مسؤولة عن الطعوم غير النظيفة وهناك نوعين من انزيمات هي الطبيعية في الحليب او من اصل ميكروبي ويحتوي الحليب على انزيمات لها القدرة ان تحلل الكلسيريدات الثلاثية مما تنتج طعم زنخ التمدد والتقلص في انابيب الحلب وضخ الحليب وخاصة عندما تعمل اقل من طاقتها وخلال مرورها في المبردات السطحية والجماد الحليب على جدران خزانات الحليب وانفصال الدهن و قد يحدث التلف لمستحلب دهن الحليب مما يسبب تلف فيزياوي للدهن وحصول تحلل الدهن مائيا مما يحرر احماض دهنية حرة والذي يعبر عنها قيمة درجة الحامض Acid Degree Value,ADV بالملي مول من الاحماض الدهنية\100غم من الدهن وهذه القيمة اكثر من واحد غير مرغوبة بفعل انزيم اللايبيز في حليب الابقار وخاصة انزيم lipoprotein lipase وهو الانزيم المرتبط مع حبيبات الكيزين مما يسبب تزنخ تحليلي، تلف الغلاف يسمح للاتصال بين الانزيم والمادة الاساس الذي يعمل عليها الانزيم مما يسبب التزنخ التحليلي ويكون الانزيم فعال بدرجة حرارة 73م واس هيدروجيني8,5 ويحفز بواسطة ايون الكالسيوم، الايونات الموجبة ثنائية التكافؤ cations مما يحصل تكوين معقد بين الكالسيوم والاحماض الدهنية الحرة مما يكون مثبط قوي ويحصل تحرير 300 حامض دهني\ثانية\مول من الانزيم ويحتوي الحليب 1-

2 ملغم لايبيز/لتر أي 10-20 نانومول وعندما يكون فعال كليا يحفز التزنخ خلال 10 ثانية ولا يحدث ذلك في الحليب بسبب العديد من العوامل مثل الاس الهيدروجيني، القوة الايونية، درجة الحرارة ويرتبط الانزيم الى الكيزين ويحتوي الحليب على مثبطات اللايبيز مثل الكيزينات ونشاط اللايبيز في الحليب لاعلاقة له مع تركيزه بسبب المثبطات المختلفة وتاثيرها العكسي عليه، ماكنة الحلب وخاصة الانابيب تزيد من حدوث التزنخ التحليلي ما لم تتخذ الاجراءات اللازمة، الانابيب الواسعة تقلل من حدوث التزنخ بالاضافة الى مضخات الاستلام ونوع الخزانات والمحركات والنقل وعمليات التصنيع لها علاقة مع التزنخ، تكرار وحساسية التزنخ او التحلل للدهن مائيا يزداد في نهاية مرحلة الحلب، يمكن تثبيط نشاط انزيم اللايبيز بالتبريد للحليب الطازج الى 5م واعادة تسخينه الى 30م ثم اعادة التبريد الى 5م وهذه التغيرات يمكن حدوثها في الحقل مثل اضافة كمية كبيرة من الحليب الساخن الى حجم قليل من الحليب البارد والتغير في الحالة الفيزياوية للدهن والتغير في المساحة السطحية للحبيبات وارتباط البروتينات الدهنية مع المرافق له، بعض الابقار تنتج حليب حساس الى التزنخ التلقائي الذي ينشط بدون معامله عدا التبريد للحليب ومن اسباب التزنخ التلقائي:

1. يقع الانزيم في الغشاء اكثر من حبيبات الكيزين.
2. الغشاء الضعيف الذي لا يحمي الدهن من انزيم اللايبوبروتين لايبيز الاعتيادي.
3. ارتفاع مستوى المرافق الانزيمي للايبوبروتين الذي يسهل الاتصال اللازم لانزيم اللايبيز مع سطح الدهن، خلط اللحليب الاعتيادي مع الحليب الحساس بنسبة 4: 1 يمنع التزنخ التلقائي ويزيد التزنخ مع تقدم مرحلة الحلب والعلف الجاف.

2) **الفرز الميكانيكي:** يحصل تكوين طبقة قشطة بفعل الجاذبية الارضية عندما يكون الحليب بارد الا ان العملية بطيئة ويمكن فصل الدهن عن الحليب الفرز بواسطة الفراز الميكانيكي باستعمال جهاز الطرد المركزي وتتاثر سرعة فصل حبيبات الدهن بنصف قطر حبيبة الدهن ونصف قطر الفراز وسرعته والفروقات بين كثافة الدهن والحليب الفرز ودرجة حرارة الحليب ولزوجته ويمكن الاستفادة من قوة الطرد المركزي لازالة الخلايا الجسدية والاوساخ الطبيعية باستعمال المنقي clarifier او لازالة 95-99% من الخلايا البكتيرية بواسطة bactofugation ويعتمد فراز الحليب الميكانيكي على الطرد المركزي حيث ان g في معادلة ستوك قد استبدلت بواسطة قوة الطرد المركزي ω^2R حيث ان ω هي السرعة المركزية في Radian وهي $2\pi = 360$ وان

حيث $\omega^2R=(2\pi S)^2 R/\eta$ هي المسافة بالسنتيمترات للجزيئة عن محور الدوران R ان S هي سرعة القمع (دورة\دقيقة) وعندما تعوض هذه القيمة عن في قانون ستوك، $v = 0.00244(P_1-P_2) r^2 S^2 R / \eta$ ويتاثر معدل الفرز بنصف القطر لحبيبات الدهن ونصف قطر وسرعة الفراز، حبيبات الدهن الذي اقل من 2 ميكروميتر في القطر لا يتم فرزها كليا بواسطة فراز القشطة لأن معدل الحجم لحبيبات الدهن يقل مع تقدم مرحلة الحلب وتقل كفاءة الفرز مع انخفاض حجم حبيبات الدهن وان النسبة المئوية للدهن في القشطة يمكن تنظيمها بواسطة تنظيم مجرى القشطة والحليب الفرز من خلال ميزاب القشطة والحليب الفرز ولدرجة الحرارة تأثير على عملية الفرز بسبب التاثير على نصف قطر حبيبة الدهن والفرق في الكثافة واللزوجة وتزداد كفاءة الفرز مع الحرارة وخاصة في مدى 20-40م وتعتمد درجة حرارة الفرز على نوع الفراز حيث ان الفرازات الحديثة تكون اكثر كفاءة بدرجة حرارة منخفضة ويدخل cryoglobulins الى الحليب الفرز بدرجة حرارة فوق 37م لأن القشطة المحضرة بهذه الدرجة تكون ضعيفة صفات تكوين القشطة الطبيعية ويحصل تكوين رغوة في الحليب الفرز بسبب وجود cryoglobulins المفروز بدرجة حرارة اقل من 10-15م، فأن معظم البروتين يبقى في القشطة، دمج الهواء وتكوين الرغوة يحدث خلال الفرز وخاصة اذا كان الفراز قديم مما يسبب تلف غلاف حبيبة دهن الحليب ولزوجة القشطة المنتجة بواسطة cryoglobulins.

3) **التجنيس:** الهدف منه تقليل حجم حبيبات الدهن في الحليب الى اقل من ميكرون واحد لمنع تكوين طبقة القشطة في الحليب لزيادة طول فترة حفظه مما يسبب زيادة في المساحة السطحية للدهن مما تجعل كمية الفوسفولبيدات الموجودة في الغلاف غير كافية لتغطية حبيبات الدهن الجديدة مما يحصل امدصاص للبروتينات الفعالة سطحيا من الحليب على سطح الحبيبات الدهنية لتكوين معقد من الدهن والبروتين الا ان تلك التغيرات في التركيب الفيزياوي للحليب له محاسن غذائية لانه يجعل امتصاص الدهن اسهل بسبب صغر حجم حبيبات الدهن كما يعطي الحليب مظهر اكثر بياض الا انه اسرع واكثر عرضة للاكسدة الذاتية بفعل نشاط انزيم اللايبيز بسبب زيادة المساحة السطحية لحبيبات الدهن في الحليب المسخن الذي يماثل حبيبات الدهن في حليب الام كما يحصل تفكك حبيبات الكيزين بسبب ضغط التجنيس مما يجعل ذلك مواقع الهيدروكربون قابل للارتباط مع الدهن لتكوين تجمعات دهن – كيزين بعد التجنيس الكيزين الممتص على سطح الدهن المكون حديثا يكون معقد مع اللبيدات ومن المحتمل مع الفوسفولبيدات مما يحصل امتصاص بيتا – كيزين على سطح تداخل

الزيت – الماء ويتكون غلاف حبيبة الدهن للحليب المجنس من اللبيدات والكيزينات وبروتينات الشرش الذي تسبب ثبات حبيبة الدهن وتكوين معقد من البروتين– الدهن الذي يزداد مع زيادة ضغط التجنيس ومحتوى الدهن وتركيز الكالسيوم المضاف لغاية 10 ملي مول وبسبب التجنيس تحصل التغيرات التالية في الحليب:

- لا تتكون طبقة قشطة طبيعية في الحليب بسبب صغر حجم الحبيبات الدهنية ويتم استرجاع الدهن فقط بواسطة الفراز الميكانيكي بسبب فشل الحبيبات الدهنية في الحليب المجنس لتكوين تجمعات وتكتلات بسبب الحنترة المحفزة بالتحريك لبعض الكلوبيولينات المناعية المسؤوله عن فشل تكوين طبقة القشطة.

- يكون الحليب المجنس حساس للتزنخ التحليلي لان الغشاء المتكون لا ينفصل الدهن عن الانزيم لذا يجب بسترة الحليب المجنس قبل او حالا بعد الجنيس ويكون الحليب المجنس اكثر حساسية للطعم المتاكسد المحفز بالضوء الذي يكون بسبب انتاج methional من المثيونين واقل حساسية لاكسدة اللبيدات المحفزة بالمعادن لان الفوسفولبيدات تكون حساسة جدا لاكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة والذي تقع في الغشاء الطبيعي والذي يحتوي مولدات الاكسدة من انزيم الزانثين اوكسيديز والمعادن الذي تكون موزعة اكثر انتظام بعدالتجنيس الذي تحفز اكسدة اللبيدات بسبب زيادة المساحة السطحية لحبيبات الدهن مما يزيد ذلك من تعرض الدهن لفعل انزيم اللايبيز.

- يكون لون الحليب المجنس ابيض بسبب انتشار الدهن بسبب انتشار الدهن نتيجة تشتت الضوء.

- قابلية الثبات الحراري للحليب الكامل تقل مع التجنيس بسبب قوة شد الخثرة وهذه التغيرات تسبب زيادة اللزوجة والذي تعتمد على تغيرات الحجم، فالتجنيس يحسن من صفة تكوين الرغوة بسبب تحرير البروتينات المحفزة من الغشاء الطبيعي او تقليل حجم الحبيبات الدهنية، فالحبيبات الصغيرة اقل تلف لتكوين الرغوة والتجنيس يقلل من الشد السطحي للبروتينات الفعاله سطحيا في الغشاء الصناعي وللتغيرات في سطح حبيبات الدهن والحليب المجنس يفرغ كليا من جوانب القنينة الزجاجية أو اناء الشرب، انخفاض قابلية ثبات الحليب مع زيادة اللزوجة للحليب وتحسين صفات تكوين الرغوة وانخفاض في الشد السطحي ويستعمل التجنيس على نطاق واسع في صناعة الحليب السائل ومنتجات الالبان المختلفة وتتضمن العملية تعريض الحليب الى قوة من

خلال مـــروره تحت ضغط عالي بدرجة 20م حيث ان الدهن في هذه الدرجة يكون سائل مما يكون التجنيس اقل فعالية بدرجة حرارة منخفضة، التأثير الاساسي للتجنيس هـو تقليـل معـدل القطـر لحبيبـات الـدهن في الحليـب المجـنس ذو قطـر اقـل مـن واحـد ميكروميتر ومعظم حبيبات الدهن في الحليب المجنس ذو قطـر اقـل مـن 2 ميكروميتر فالحبيبات الدهن الصغيرة تحدث بشكل تكتلات ويقلل مـن اللزوجـة وترفـع التكـتلات من الاغطية غير الكاملة للمساحة السطحية.

4) تسخين الحليب: تسخين الحليب تحت ظروف معينـة مـن الوقـت ودرجـة الحرارة لها تأثير عكسي على الصفات الغذائية لدهن الحليب وبسـترة الحليب ليس لها تـأثير على محتوى الاحماض الدهنيـة متعـددة عـدم التشبع والاحمـاض الدهنيـة الاساسـية في دهـن الحلسب تؤدي الى انتاج بيروكسيدات، هيدروبيروكسيسدات، مركبات كربونيل واحماض دهنية هيدروكسـيلية، لاكتونـات، الديهايـدات، مثيـل كيتـون، كلسـيريدات كيتونيـة الذي لها تأثير عكسي على طعـم الحليـب المسخن بتركيـز منخفض والـذي يختلـف مع اختلاف المعاملات الحرارية ومحتوى المثيـل كيتــون في الحليـب الخـام 10 نـانومول\غم دهن بينمـا في الحليـب المبسـتر 12 نانومـول\غـرام في الحليـب المعامـل بدرجـة حـرؤارة عالية جدا هو 21 نانومول\غم بينما يحتـوي الحليـب لمعقـم 104 نـانومول\غـم دهــن، التسخين الطويل او تعقيم الحليب يسبب انخفاض في محتـوى فيتامينـات E,A بسـبب تـاثير الاوكسـجين الـذي يسـبب اكسـدتها، بسـترة الحليـب بطريقـة HTST تسـبب تغيرات خفيفة في غلاف حبيبة الدهن بينما درجة حرارة البسترة العالية تسـبب دنـترة بروتينات الشرش وتجمع حبيبـات الدهن مما يمنع تكوين طبقة القشطة، الحرارة القاسية تسبب ازالة الدهن والبـروتين من غلاف حبيبة الدهن بينما تركيز الحليب يسبب تلف الغلاف، تسخين الحليـب أو القشـطة يسـبب تـداخل مـواد غـلاف حبيبـة الـدهن مع مكونات الحليب الفـرز وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولينات والفا لاكتالبيـومينات ويعتمـد مستوى ارتباط كابا – كيزين مع الغلاف على مدى المعاملـة الحرارية وترتبط مكونـات الحليب الفرز الى اللبيدات البروتينية نتيجة تحطيم الغلاف خـلال التسخين ممـا يسـمح ذلك للبروتينات ان ترتبط الى سطح الدهن كما يمكن تكوين طبقة قشطة مـن البـروتين المـدنتر فـوق سـطح حبيبـات الـدهن ممـا يـؤدي ذلـك الى تكـوين معقـد مـن بيتـا لاكتوكلوبيولينات – مواد غلاف حبيبة الدهـن من خلال اواصر S–S أو SH تسخين الحليب بدرجة حـرارة 125م يسـبب هـدم الفوسـفولبيدات او معقـدات الغـلاف الـذي تشتت مكونات الحبيبة ممـا يزيـد ذلـك مـن قابليـة ثبـات الغـلاف مـن خـلال تكويـن

بروتين اما التعقيم يسبب تفكك الكيزين الى وحـدات فرعية مما يؤدي ذلك الى تكوين معقد يغلف حبيبات الدهن لأن التسخين يسبب انخفـاض في قوة التداخل بين الكيزين والدهن الذي يتكون بسبب الاواصر المحبة للدهن، تسخين الحليب الى درجة حرارة 75م\15 دقيقة يؤدي الى دنتـرة لا عكسية مما يمنع ذلـك مـن تكوين طبقة قشطة، بسترة الحليب بطرقة HTST بدرجة 72م\15 ثانية له تأثير قليل أو لا يؤثر على تكوين طبقة القشطة المعاملة الحرارية القاسية بدرجة 80م\15 دقيقة تزيل مواد البروتين والدهن من الغلاف مما يؤدي ذلك الى تجمع حبيبات الدهن وتكوين تكتلات كبيرة للدهن مع تكوين بعض العيوب مثل Cream plug في الحليب او القشطة فالتركيز الحراري يسبب تلف الغلاف نتيجة التحريك السريع، المعاملة الحرارية تسبب ارتباط النحاس الطبيعي في الحليب مع مواد غلاف حبيبة الدهن، المعامله الحرارية للقشطة تحسن من قابلية الثبات التاكسـدية للزبد المصنع من تـلك القشطة بسبب ارتفاع محتوى النحاس المختزل الذي يكـون كمـولد للاكسدة في حالة الدهـن، تلف غلاف حبيبة الدهن خلال المعاملات الحرارية يؤدي الى تكوين دهـن حر free fat غير حبيبي مما يؤدي ذلك الى انفصال الدهن من القشطة وتكوين Cream plug في غير المجنس، المعاملات الحراية خلال صناعة الحليب المجفف بواسطة الاسطوانات ولحد ما بطريقة الرذاذ ناتجة عن ازالة استحلاب دهن الحليب مع تكوين دهن حر والذي يسبب ظهور قطيرات دهنية عندما يستعمل الحليب المجفف في الشاي والقهوة، زيادة حساسية الدهن للاكسدة لانه لا يحمي الدهن بواسطة الغلاف، انخفاض قابلية الترطيب wettability وقابلية الانتشار للحليب الجاف dispersibility ويحصـل تجمـع الحليب المجفف عند الذوبان، المعاملة الحرارة القاسية للقلي frying تحول الاحماض الدهنية الهيدروكسيلية الى لاكتونات الذي تكون مسؤولة عن الطعوم المرغوبة القوية في الدهن وتعزى الى الصفات المرغوبـة لدهن الحليب عند الطبخ مما يحصل تحرير الاحماض الدهنيـة وبعض تفاعلات الاسترة الداخلية وخلال العمليات التصنيعية الاعتيادية يحصل انفصال أو تشقق الاحماض الدهنية عديدة عـدم التشبع الطبيعية مما تتحول الى مناظرات مرتبطة او مقترنه بدرجات الحرارة العالية حيث يحصل تكوين اربع مناظرات من حامض اللينوليك المرتبطة الذي يملك صفات مضادة لسرطان كما ان المعاملات الحرارية تسبب اكسدة الجذور الحرة ويمكن وجود تراكيز عالية من اللينوليك المقترن في منتجات الالبان المسخنه وخاصة الجبن المطبوخ ويساعد بروتين الشرش في تكوين المتناظرات وتركيز الحليب يسبب تغيرات في تكوين معقد البروتين – الدهن وزيادة كبيرة في الدهن المرتبط ويتميز انفصال الدهن وظهور حبيبات الزيت

او الدهـن على سطح القهوة او الشاي عند اضافة الحليب او القشطة بسبب تلف غلاف حبيبة الدهـن خـلال عمليات التصنيع مما يـؤدي ذلـك الى تكوين دهـن حـر أو انخفاض ضغط التجنيس أو إعــادة استحلاب الدهن.

العيوب الفيزياوية في الحليب والقشطة.

- **انفصال الدهن: oilling off** صفة تتميز بظهـور حبيبـات الدهــن أو الزيـت على سطح الشـاي والقهـوة عندمايضـاف الحليـب او القشـطة بسـبب تلـف الغشـاء خـلال عمليات التصنيع مما ينتج عن ذلك ظهور الـدهن الحـر، ضغـط التجنـيس المنخفض يعيد الاستحلاب للدهــن الحر مما يتجنب ظهور هذا العيب.
- **طبقة القشطة Cream plug:** صفة تتميز بواسطة تكوين طبقـة الـدهن الصلب على سطح القشطة او الحليب في العبوات وهو بسبب ارتفاع مستوى الدهن الحر الذي يكون بلورات متراصة عند التبريد وهذه الظاهرة تحدث في الحليـب المجـنس والمبسـتر وحليب نهاية مرحلة الحلب.
- **سمك التعتيق: Age –thickening** ظاهرة تحدث بسبب ارتفاع مسـتوى الـدهن الحر وخاصة في القشطة مرتفعة الدهن مـمـا يصـبح المنتـوج لـزج جـدا بسـبب تـداخل بلورات الدهن الحر مما يصبح المنتوج لزج جدا بسبب تدخل بلورات الدهن الحر.
- **تريش القشطة feathering:** هي صفة مميزة بواسطة ظهـور قطع بيضـاء عنـدما يسكب الحليب أو القشطة على القهوة الساخنة وهي شكل من تخثر محفز بالحرارة ممـا تسبب فقد قابلية ثباته وقابليـة الثبـات الحـراري للقشـطة وتقـل مقاومتهـا للتريش بالعوامل التالية مثل التجنيس بمرحلة واحدة وارتفاع ضغط التجنيس بدرجـة حـرارة منخفضة وارتفاع تركيز ايون الكالسيوم في القشـطة وارتفـاع معـدل الـدهن الى المـواد لصـلبة للمصـل مثـل ارتفـاع دهـن القشـطة وارتفـاع درجـة الحـرارة وانخفـاض الاس الهيدروجيني في القهوة وزيادة تداخلات البروتينات – الدهن بواسطة التجنيس بينما ارتفـاع درجـة الحـرارة وانخفـاض الاس الهيـدروجيني وارتفـاع تركيزالايونـات الموجبـة ثنائية التكافؤ تحفز تجمع حبيبات الـدهن المغطـاة بـالكيزين لتكـوين جزيئـات كـبيرة ويمكن تحسين قابليـة الثبـات بواسـطة اسـتعمال حليـب طــازج أو إضـافة فوسـفات الصوديوم الثنائية او سترات الصوديوم الذي تعطي ايـون الكالسـيوم وزيـادة شـحنة البروتين وحبيبات الكيزين المفككة او تعديل القشطة مع الحليب الخض الـذي يكـون مستحلب جيد سببة ارتفاع محتوى الفوسفوليبيدات.

- **Bitty cream**: ظاهرة تحدث بسبب تحلل فوسفولبيدات غلاف حبيبة الدهن بواسطة انزيم الفوسفولايبيز الذي يفرز بواسطة البكتريا وخاصة Bacillus cereus أو بواسطة البكتريا المحبة للبرودة وجزئيا من الحبيبات المدنترة وتكوين تجمعات اكثر من كتلة من الدهن في القشطة او في طبقة القسطة للحليب.
- **الدهن الحر free fat**: هو دهن غير حبيبي مثل حبيبات الدهن الذي نــزع منها الغشاء جزئيا أو كليا ويمكن تقدير تلف حبيبات الدهن بواسطة قياس مستوى الدهن الحر الموجود والدهن في الحبيبات غير التالفة لا يمكن استخلاصه بواسطة المذيبات القطبية لأنه محمي بواسطة الغلاف الا ان تلفه يسمح باستخلاصه والدهن الحر هو كمية الدهن المستخلصة بواسطة المذيبات القطبية ويمكن تقديره بطريقة روز – كوتلب او الاستخلاص مع رابع كلوريد الكربوزن، ففي طريقة روز – كوتلب تتم ازالة الاستحلاب بواسطة الامونيا والايثانول ثم يستخلص الدهن مع الايثل او بتروليوم الايثر والدهن الحر مباشرة مع مذيب الدهن ويعبر عنه كنسبة مئوية من الدهن الحر في العينه أو النسبة المئوية من الدهن الكلي او يتم استخلاص العينة مع رابع كلوريد الكربون وفي كلا الطريقتين يتم تحريك العينة مع مذيب الدهن مع مراعاة مدة وشدة التحريك ومن الطرق الاخرى المستعمله لتقدير كمية الدهن الحر هي الطرد المركزي باستعمال انبوبة كيربر او بابكوك بدرجة 40-60م ويقرأ عمود الدهن الحر مباشرة على الساق المدرجة وتحرير الانزيمات المرتبطة بالغلاف وخاصة الزانثين اوكسيديز والفوسفاتيز القاعدي او حساسية دهن الحليب الى تحلل الدهن مائيا بواسطة اللايبيز المضاف.

5) الخزن: خزن الحليب يسبب تغيرات في محتوى بعض الفيتامينات الذائبة في الدهن كما تحصل زيادة في محتوى الاحماض الدهنية الحرة في حليب الصباح وبعد الظهر بعد 48 ساعة من الخزن المبرد بدرجة 2م ففي حليب بعد الظهر يكون مستوى الاحماض الدهنية الحرة اكثر ثلاث مرات مقارنة مع حليب الصباح لأن حليب بعد الظهر يملك نشاط مرتفع من انزيم اللايبيز مقارنة مع حليب الصباح، تبريد الحليب يزيد نشاط انزيم اللايبيز لمعقد البروتين – الدهن ويحصل انفصال الدهن خلال الخزن الذي هو أحد العيوب الرئيسية الذي يمكن ملاحظتها خلال الخزن لمركز الحليب المعقم كامل الدسم، فالصفات الحسية للحليب المركز المعقم تطرأ علية تغيرات خلال الخزن مما يؤدي ذلك الى تغير في اللون والطعم والنسجة والقوام فالتغيرات في اللون يسبب تكوين الميلانويدينات melanoidins بينما هدم الدهن الى الديهايدات وكيتونات مسؤولة

عن الطعوم الغريبة والذي تنتج بواسطة الانزيمات الذي لا تكون نشطة بدرجة حرارة التعقيم والذي تقيد نشاطها خلال الخزن ويحصل تطور الطعم غير المرغوب خلال الخزن بسبب تكوين الالديهايدات والكيتونات والاحماض الدهنية الحرة.

6) الخض: تحريك الحليب او القشطة مما يؤدي ذلك الى تكوين او تكتل حبيبات الدهن لتكوين حبيبات grains, granules الذي يتم تحويلها الى الزبد بواسطة تجمعها والذي عندما تسخن حبيبات الزبد أو القشطة يتم نزع الماء مما يؤدي ذلك الى انتاج السمنه Ghee وهو الشكل الخام من زيت الزبد butter oil وتتضمن صناعة الزبد او الخض تحويل الحالة مثل تحويل مستحلب الزيت في الماء للقشطة الى مستحلب الماء في الزيت ويتم التحويل بواسطة استعمال تحريك ميكانيكي مما يؤدي ذلك الى تجمع الحبيبات الدهنية وتكوين الزبد وتتم خدمة الحبيبات الدهنية الذي تحرر الدهن السائل بدرجة حرارة الغرفة واعتمادا على درجة الحرارة وعلى طريقة الرصناعة ومدى الخدمة، فأن الدهن السائل يمثل 50-95% من الدهن الكلي والدهن السائل يشكل حالة مستمرة الذي فيها حبيبات الدهن او بلورات الدهن ومواد الغلاف وقطيرات الماء والفقاعات الهوائية الصغيرة في حالة منتشرة ويمكن اضافة كلوريد الصوديوم بنسبة 2% لتحوير الطعم اكثر من ان تكون مادة حافظة ويذاب الملح المضاف في قطيرات الماء ليعطي12% ملح في الرطوبة الذي يحتوي البكتريا الملوثة، القشطة المستعملة في صناعة الزبد يجب ان تكون طازجة في اس هيدروجيني6,6 او منفحة أي متخمرة في اس هيدروجيني4,6، فالقشطة الطازجة fresh creamهي القشطة الحلوة sweet cream والقشطة المنضجة ripened cream هي القشطة المتخمرة fermented cream الذي تنتج زبد قشطة حلوة او زبد قشطة ناضجة على التوالي، زبد القشطة الحلوة اكثر شيوعا في الدول الذي تتكلم الانكليزية الا ان زبد القشطة المنضجة الذي يكون متخمر بواسطة بكتريا طبيعية ويمكنها تحسين نوعية المنتوج باستعمال بادئ من بكتريا حامض اللاكتيك المنتخبه الذي تنتج حامض اللاكتيك من سكر اللاكتوز وثنائي الخلات من حامض الستريك.

7) التعتيق Ageing: يحصل تبلور حالة الدهن بسبب ضعف قوة التداخلات المحبة للدهن بين البروتين – الدهن مما يحصل امتصاص غلاف البروتين بدلا من جزيئات البروتين الغروية من سطح حبيبات الدهن مما يحصل استبدال البروتين بواسطة المواد الفعالة سطحيا وبوجود المواد المستحلبة، فأن تبلور الدهن وامتصاص البروتين يزداد نتيجة زيادة تجمع حبيبات الدهن وتداخلها مع الخلايا الهوائية في حالة التحريك خلال الخفق للقشطة المعتقة.

8) قابلية الخفق Whippingability: تؤدي قابلية الخفق في القشطة الى امتصاص الطبقة المستحلبة –البروتين في منطقة تداخل الدهـن – الماء الـذي تساعد في قابلية ثبات الرغوة وفي القشطة المخفوقة، فأن محتوى البروتين ضروري لثبات تداخل المصل\ الهواء، فأن 40% فقط من البروتين الكلي في القشـطة لازمة لثبات الفقاعات الهوائية وان تداخل غـلاف حبيبة الدهن – البروتين عامل مهم في خليط الايس كريم والـذي يؤدي الى تكوين الرغوة في القشطة المرغوبة.

9) سحب الماء Dehydration: الحالة الفيزيوكيمياوية للدهـن في الحليب المجفف لها تأثير على قابلية الترطيب wettability وقابلية الانتشار dispersibility للحليب المجفف عند اعادة الذوبان اعتمادا على عمليات التصنيع حيث يتم تشقق او ازالة كلية للغلاف مما يؤدي ذلك الى تكوين دهن حر، ارتفاع مستوى الدهن الحر في الحليب المجفف بطريقة الاسطوانات ناتج عن تأثيـر درجة الحرارة المرتفعة الـذي يتعرض لها يطح الاسطوانات والى التاثير الميكانيكي للسكاكين القشط.

10) الانجماد: يؤدي الانجماد الى عدم ثبات جميع معقدات البروتين – الدهن فـأن الانجماد للحليب أو القشطة نـاتج عـن تلـف غـلاف حبيبـة الـدهن الـذي يسبب عـدم ثباتها بسبب التغيرات الفيزيوكيمياوية نتيجة سحب الماء من معقدات البروتين – الـدهن الا ان بعض التلف الفيزياوي يسبب تكوين بلورات ثلجية ويتناسب مدى التلـف مع تركيز الدهن وارتفاع مستوى الدهن في القشطة مما يؤدي ذلـك الى عـدم ثبـات الـدهن نتيجة الانجماد ويحصل تفكك اللبيدات البروتينية الطبيعيـة بالاضـافة الى تـداخلات البروتينات الدهنية المحفزة الـذي يحصـل تفككها خـلال الانجماد وسحب الماء مـن القشـطة والية ازالة قابلية الثبات الذي تتضمن حالة الماء المرتبط في القشـطة، فـأن فقد او تغير الماء المرتبـط خلال الانجماد يسبب تغيرات فيزيوكيمياوية غير مرغوبة في معقدات اللبيدات – البروتين أو البروتين – البروتين، الحليـب المجمـد حسـاس الى تطور الطعم المتاكسد وتسخين الحليب فوق درجة حرارة البسترة والتجنيس للحليب قبل الانجماد من الوسائل الفعاله لمنع الطعم المتاكسد وهـو يسـبب تلـف ميكـانيكي لحبيبات الدهن الذي تزداد مع الزيادة في حجم بلورات الثلج ويبقـى مسـتحلب الـدهن ثابت عندما يجمد الحليب المجنس، درجـة انفصـال الـدهن في الحليـب المركـز المجمـد منخفضة بسبب ارتفاع محتوى المواد الصلبة الذي يمنع استحلاب الدهن ويحصل تطور الطعم المتاكسد خلال الخزن المجمد للقشطة الذي يقلل من قابليـة تقبلـها مـن قبـل المستهلك لأن تجميد القشطة يسبب اضطراب مستحلب الـدهن فالانجمـاد السـريع يقلل من ازالة مستحلب الدهن مما يؤثر على القوام والنسجة، وانجماد الزبـد يسـبب

تأثيرات قليلة على صفاته، فالانجماد السريع لا يسبب تلف في الطعم بسبب تصلب جزء كبير من الدهن وتكوين بلورات صغيرة جدا مع زيادة في صلابته وتزداد صلابة الزبد خلال الخزن، تجميد وانصهار الحليب المجمد يحدث بعض التغيرات في النوعية الحسية قبل ازالة قابلية ثبات الدهن ويمكن ازالة ثبات مستحلب الدهن عند انجماد الحليب المكثف اما تجميد الاجبان يسبب هدم في القوام والنسجة والصفات التركيبية الذي تحدث بسبب تكوين بلورات ثلجية، ويمكن تقليل التلف بالانجماد السريع وتجنيس وبسترة المنتوج قبل الانجماد والخزن بدرجة حرارة منخفضة –30م وتجنب التغيرات في درجة الحرارة خلال الخزن.

تداخلات البروتين – اللبيدات في الحليب ومنتجاته

تحصل تداخلات بين البروتينات واللبيدات في المنطقة السطحية الماء\الهواء أو الماء\الزيت والذي تكون مهمة في العديد من الظواهر الغروية منها صفة الاستحلاب، صفة سعة تكوين الرغوة، قابلية ثبات الرغوة وقابلية ذوبان المركبات غير الذائبة وتقدر التداخلات التركيب البنائي الذي له تأثير على بعض الصفات وخاصة النسجةواهمية التداخـــلات تبين:

1. فهم صفات وسلوك العديد من منتجات الالبان.
2. تطور المنتجات مع طول قابلية الحفظ خلال النقل والخزن.
3. السيطرة على ظروف العمليات التصنيعية خلال صناعة منتجات الالبان.
4. زيادة مجال الاستفادة من بروتينات الشرش والكيزين.

نمط تداخلات البروتين –اللبيدات: تملك بروتينات الحليب العديد من الاحماض الامينية المحبة للماء والمحبة للدهن كل واحد منها سببه الفات تجاه الحالات القطبية وغير القطبية في نظام الاستحلاب والذي تسلك صفات سطحية ومن العوامل المؤثرة على تداخلات البروتينات – اللبيدات هي:

1. هيئة البروتين مثل مواقع الارتباط المتعدده والهيئة الفراغية configuration.
2. تداخلات البروتين – البروتين.
3. القطبية بين المجاميع المتعاكسة.
4. الترتيب الفراغي لحالة اللبيدات الناتج عن تداخلات الدهن –الدهن.

نوع المجاميع الرأسية: تكون الفوسفولبيدات القطبية والكلسيريدات الاحادية والثنائية والكولسترول والاحماض الدهنية والكلسيريدات الثلاثية العالية غير القطبية وايثرات الكولسترول وبيتا كاروتين والاحماض الدهنية طويلة السلسلة بالاضافة الى السلاسل الهيدروكربونية في اللبيدات وفي المجاميع الجانبية من الاحماض الدهنية لتكوين أنواع من الاواصر بينها.

تداخلات الفوسفولبيدات مع البروتينات: تحدث تداخلات بين الفوسفولبيدات والبروتينات سببها هو:

1. **الاواصر أو القوى الالكتروستاتيكية:** الارتباط الالكتروستاتيكي ناتج عن تجاذب بين مجاميع الفوسفات سالبة الشحنه ومجاميع البروتين موجبة الشحنه مثل الكولين ومجايع سالبة الشحنه مثل الاسبارتيك.
2. **التداخلات القطبية:** يمكن ثبات المعقدات بواسطة تداخلات قطبية بين dipoles الدائمة والمستحدثة.
3. **تداخلات محبة للدهن hydrophobic:** وهي تداخلات تحدث بين الاجزاء القطبية من الجزيئة وتعتبر منطقة الهيدروكربونات المضطربة من المتطلبات للاواصر المحبة للدهن مع البروتينات.
4. **الاواصر الهيدروجينية:** هذا النوع من الاواصر يكون ثانوي وهي مهمة بشكل غير مباشر ويحدث التداخل من خلال الرؤوس القطبية للبيدات وبين السلاسل الجانبية القطبية للبروتينات بسبب الاواصر الهيدروجينية.
5. **الجسور الملحية:** تتضمن تكوين جسور ملحية عن طريق العناصر ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم.
6. **قوى فان در فال:** يحدث تداخل بين المجاميع القريبة من بعضها.

تداخلات الدهن –البروتين: تحدث تداخلات الدهن – البروتين ليست بسبب الطبيعة المحبة للدهن حيث يحدث تداخل اولي بين بروتين الغلاف peripheral واللبيدات ثنائية الطبقة قد تكون الكتروستاتيكية تليها ادخال محدود للاحماض الامينية غير القطبية بين الهيدروكربونات في اللبيدات وتكوين معقد حبيبة الدهن –حبيبة دهن الحليب خلال التجنيس الذي يثبت بواسطة قوى فان در فال والاواصر المحبة للدهن ويمكن تقسيم التداخلات بين البروتينات – اللبيدات الى.

1. ارتباط جزيئات الدهن الى جزيئات البروتين من خلال مواقع التفاعل المميزة: أنواع العديد من مواقع الارتباط الذي يحدث فيها تداخلات لها تأثير على الصفات الفيزياوية مثل ارتباط الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مع البيومين المصل.
2. التداخلات المميزة بواسطة ارتباط البروتين مع جزيئات الدهن في ارتباط مع اللبيدات الاخرى لتكوين معقدات اللبيدات – البروتينات لغلاف حبيبات الدهن والذي تتضمن:

أ. تداخلات الكيزينات مع اللبيدات وهي ارتباط تالتركيب البنائي غير المنظم hydrophobicity المزدوج مع كبريتات منخفضة الوزن الجزيئي للانتشار في المنطقة السطحية بين الزيت\الماء بسبب النشاط المرتفع لالفا –اس – كيزين وبيتا – كيزين والذي لها القدرة ان تحمي قطيرات الدهن تجاه التكتل وتعتبر الكيزينات وخاصة بيتا كيزين الاكثر محبا للدهن من برتينات الحليب الفرز الذي يملك الفه عالية تجاه الدهن والذي تمتص في منطقة اتصال الزيت – الماء بسرعة وكفاءة عالية بينما يكون كابا كيزين اكثر كفاءة وفعالية في حفظ او منع التماسك من بيتا.

ب. تداخلات بروتينات الشرش مع اللبيدات حيث يحصل تداخل بين بيتا – لاكتوكلوبيولينات والفا لاكتالبيومينات مع اللبيدات ثنائية الشحنة والحامضية وغير القطبية تحت تأثير بعض الظروف فالاحماض الامينية من 6 – 17 في الفا – كيزين ومن 130-143 في بيتا كيزين تملك صفات hydrophobicity ويمكن لحبيبات غلاف حبيبة دهن الحليب ان تكون معقد مع بيتا لاكتوكلوبيولينات وخاصة في المنطقة المحبة للدهن في اللبيدات ويحصل فقد بروتينات غلاف حبيبة الدهن عند تسخين الحليب وتحصل دنترة البروتينات الحبيبيه بواسطة تحطيم الروابط ثنائية الكبريتيد مما يسبب ذلك زيادة النشاط السطحي حيث يحصل ارتباط الفا لاكتالبيومين مع الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مثل الباlميتيك الموجود بكمية مناسبة في فوسفولبيدات وكلسيرول الاسيل الثلاثي في غلاف حبيبة الدهن مما يزيد من ارتفاع الاس الهيدروجيني من6,5-8,7 والذي يقل مع زيادة القوة الايونية ويحصل امتصاص بيتا لاكتوكلوبيولين بقوة الى الدهن المستحلب في الوسط القلوي حيث يرتبط مع اللبيدات ذات السلوك الحامضي – القاعدي في اس هيدروجيني اكثر من7، يرتبط الفا لاكتالبيومين مع اللبيدات بقوة في الوسط الحامضي من الوسط المتعادل او القلوي حيث تعتمد التداخلات على الاس الهيدروجيني، ان قابلية امتصاص الفا لاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبيولين على اللبيدات اقل من الكيزينات

لأن الكيزينات خالية من روابط ثنائية الكبريت وان الكيزينات هي من بروتينات الحليب المحبة للدهن والذي تلتصق مع الغلاف كما ان الكيزينات تخفض من الشد السطحي اسرع من بروتينات الشرش، وتزداد الفة البروتينات للاحماض الدهنية كالاتي الفا لاكتالبيومين اقل من الفا –اس –1– كيزين والكيزين الكلي اقل من بيتالاكتوكلوبيولين وبروتينات الشرش.

العوامل المؤثرة على تداخل اللبيدات– البروتينات: يحصل ادمصاص بروتينات الحليب وخاصة الكيزينات بقوة في منطقة تداخل الزيت –الماء او الهواء – الماء وبعد الادمصاص يحصل تثبيت المستحلب او الرغوة الناتجه بواسطة فعل ميكانيكي لحماية قطيرات الدهن او الفقاعات الغازية ومن تلك العوامل هي:

1. **قابلية ثبات المستحلب:** ثبات المستحلب هو احدالعمليات الذي يتم فيها تغير عدد وترتيب قطيرات الدهن ومن اليات قابلية الثبات الرئيسية الذي تؤدي ظهور العيوب في المنتوج هي تكوين طبقة القشطة واندماج coalescence والتكتلFlocculation وقابلية الثبات الاولية لمستحلب الالبان يحصل عليه من خلال الغشاء الحيوي للبروتين – اللبيد في الحليب والقشطة الطازجه أو بواسطة الطبقة الممدصة لبروتينات البلازما وبصورة خاصة الكيزين في الحليب والقشطة المجنسه وفي معظم مستحلبات الالبان المصنعة ويمكن زيادة صفات الاستحلاب للبروتينات بوجود الفوسفولبيدات وقابلية ثبات القشطة للمستحلب المحضر من بروتينات الشرش يعتمد على كمية وصفات البروتين الممدص على سطح حبيبة الدهن وتلعب الصفات المحبة للدهن في بروتينات الحليب دوراً مهماً في نشاط الاستحلاب.
2. **قابلية ثبات الرغوة:** ادمصاص البروتينات من الصفات المهمة في حجز الخلايا الهوائية وقابلية الثبات لا تتم بواسطة غشاء البروتين الممدص فحسب، بل بواسطة حبيبات الدهن المتجمعة أو جزيئات السكريات المتعددة المرتبطة، امتصاص البروتينات من العوامل المهمة في حجز الخلايا الهوائية الا ان طول الوقت لقابلية الثبات لا يمكن ان يتم بواسطة امتصاص اغشية البروتين فقط بل يتم بواسطة التجمع جزئيا لحبيبات الدهن أو ارتباط السكريات المتعددة.

تأثير عمليات التصنيع على تداخلات اللبيدات -البروتينات

1. **التسخين:** تسخين الحليب او القشطة يحفز تداخل مواد غلاف حبيبة الدهن مع مكونات الحليب الفرز وخاصة بيتالاكتوكلوبيولين وكابا كيزين، فأن مستوى دمج تلك المكونات الى الغلاف يعتمد على مدى المعاملات الحرارية ويمكن ارتباط مكونات الحليب الفرز الى البروتينات الدهنية كنتيجة هدم الغلاف خلال التسخين مما يفسح المجال للبروتينات ان ترتبط الى سطح الدهن المعرض مما يسبب استبدال الببتيدات المتعددة المفقودة خلال التسخين كما يمكن لمكونات الحليب الفرز ان تكون طبقة من البروتينات المدنترة فوق سطح غلاف حبيبة الدهن خلال التسخين، يحصل تكوين معقد بين مكونات غلاف حبيبة الدهن وبيتالاكتوكلوبيولين عن طريق اواصر ثنائية الكبريت – السلفاهيدريل فأن كابا كيزين الذي يكون معقد مع بيتالاكتوكلوبيولين خلال التسخين ممكن ان يوجد بشكل معقد ما في اغلفة الحليب المسخن أو يتداخل مباشرة مع مكونات غلاف حبيبة الدهن، تسخين القشطة بطريقة UHTبدرجة اقل 125م ناتج عن ترسيب بروتينات الشرش على مواد غلاف حبيبة الدهن مما يؤدي ذلك الى تكوين معقد حيث ان بروتينات الشرش تحمل شحنه موجبة والذي يؤدي ترسيبها الى زيادة الشحنات السالبة على مواد غلاف حبيبة الدهن مما يثبت ذلك من المستحلب تجاه الاندماج والتماسك بينما بدرجة حرارة اكثر من 125م فأن التفاعل الذي يسبب تحطيم الفوسفولبيدات أو فقد الغلاف يساعد على تثبيت المكونات فوقها مما يزيد من قابلية ثبات الغلاف بواسطة تكوين البروتين مما يؤدي الى ازالة قابلية ثبات مواد الغلاف وخلال التعقيم يحصل تفكك حبيبات الكيزين الى كيزينات فرعية لتكوين معقد الذي يغلف الحبيبات الدهنية وتسخين الحليب المعاد الارتباط لا يغير من قابلية ثبات الاندماج الا انه ناتج عن تجمع الكيزين فوق حبيبات الدهن بسبب التخثر الحراري للكيزين ويسبب التسخين في انخفاض في قوة التداخل بين الكيزين والدهن الذي تتكون خلال الاواصر المحبة للدهن عند تجنيس الحليب والقشطة.
2. **التجنيس:** يحصل انفصال جزيئات الكيزين وحبيبات الدهن قبل التجنيس الا انها تكون معقدات بعد التجنيس ويحصل تفكك جزئي للحبيبات بسبب ضغط التجنيس الذي يجعل مواقع الهيدروكربون حساسة للارتباط مع الدهن مما تكون تجمع الدهن – الكيزين بعد التجنيس حالا ويحصل تداخل الكيزينات المدمصة على سطح الحبيبات المتكونه حديثا مع الجزء الدهني وخاصة الفوسفولبيدات حيث يمتص بيتا كيزين في منطقة تداخل الزيت –الماء ويتكون الغلاف في الحليب المجنس من مكونات الغلاف،

الكيزينات وبروتينات الشرش مما تسبب ثبات حبيبات الدهن المتكونة في الحليب المجنس ويزداد تكوين معقد البروتين – الدهن مع زيادة ضغط التجنيس، محتوى الدهن، التركيز والكالسيوم المضاف لغاية 10 ملي مول وتحصل التغطية الجزئية لحبيبات الدهن مع حبيبات الكيزين مما يؤدي ذلك الى تجمع حبيبات الكيزين مثل التنفيخ والتحميض أو التسخين بدرجة حرارة عالية.

3. **التركيز**: يؤدي تركيز الحليب الى تغير في تركيب حبيبة الكيزين بسبب الزيادة الكبيرة في كمية الدهن المرتبط وتكوين معقد البروتين –الدهن وهي زيادة كبيرة في كمية الدهن المرتبط ومعقد الدهن –البرونين المتكون مما يصبح اساسي.
4. **التعتيق**: يحصل تبلور الدهن في خليط الايس كريم خلال التعتيق بسبب الضعف في قوة التداخلات المحبة للدهن بين البروتين والدهن، يزداد تبلور الدهن وترسيب البروتين مع زيادة تجمع الحبيبات الدهنية والتداخل مع الفقاعات الهوائية خلال صناعة الايس كريم، تساعد مواد الاستحلاب على تبلور الدهن وامتصاص البروتين.
5. **الانجماد**: ثلث محتوى الدهن في الايس كريم موجود بشكل معقد بروتين – دهن ثابت ذات كثافة عالية والذي يتضمن اللبيدات القطبية، يحصل تفكك تداخلات البروتينات – اللبيدات الطبيعية بالاضافة الى البروتينات – اللبيدات المحفزة عند الانجماد الحاد وازالة الماء والية ازالة الثبات تتضمن حالة الماء المرتبط في المعقد فأن فقد أو تغير الماء المرتبط خلال الانجماد يسبب تغيرات غير مرغوبة في الصفات الفيزياوية والكيمياوية لمعقد البروتينات – اللبيدات أو البروتينات – البروتينات.

تأثير تداخلات البروتينات – اللبيدات على بعض الصفات المهمة في الحليب: اعادة تكوين الغلاف لحبيبات الدهن وتكوين انماط جديدة من الارتباطات نتيجة العديد من العمليات التصنيعية للحليب لها تأثير على قابلية ثبات وصفات الحليب ومنتجاته ومنها تكوين الهلام وقابلية ثبات الاكسدة المحفزة بواسطة الضوء أو المعادن أو الحساسية للتغيرات المحفزة بالانزيمات أو الصفات الريهيولوجية لمنتجات الالبان المتخمرة ومن الصفات المهمة هي:

1. **تكوين طبقة القشطة**: يكون الحليب المبردالطازج غير المجنس حساس جدا الى تكوين القشطة بسبب تكتل حبيبات الدهن الذي تتماسك مع بعضها بواسطة جسور تتكون بواسطة تجمع البروتينات شبه الحبيبية الذي تتداخل مع البروتينات الدهنية في الغلاف ويعيق تجنيس الحليب من تكوين طبقة القشطة لأن الغلاف الجديد لا يؤدي

الى تكتل الحبيبات الدهنية ويحدث تكوين طبقة القشطة تحت تأثير تجمع حبيبات الدهن المحفزة بواسطة تسخين الحليب المجنس.

2. **قابلية الخفق:** تؤدي قابلية الخفق في القشطة الصناعية الى تكوين طبقة مستحلب – بروتين هجين ممدصة في منطقة تداخل الماء – الزيت الذي يساعد في قابلية ثبات الرغوة، ففي القشطة المخفوقة فأن محتوى البروتين اكثر من المطلوب لثبات منطقة تداخل الهواء – المصل وان حوالي 4% من البروتين الكلي في القشطة ضروري لثبات الفقاعات الهوائية فأن تداخل الكلسيريدات الاحادية – البروتين من الصفات المهمة في تركيب الايس كريم لأنها تؤدي الى تكوين الرغوة في المنتوج، ان الكلسيرول احادي الستريت المستعمل كمستحلب في صناعة الايس كريم يتداخل بطريقة ما مع الكيزين والطبقة الاحادية الناتجة عن خليط الكلسيروا احادي الستريت مع كيزينات الصوديوم موجود في منطقة تداخل المصل\الدهن كما ان اضافة كيزينات الصوديوم في خليط الايس كريم يزيد من الريع في الايس كريم.

3. **التجفيف والتجميد ومقاومة الانصهار:** تكوين الايس كريم من العمليات المعقدة الذي فيها منطقة تداخل الماء – الهواء او الماء – الزيت تتنافس لامتصاص المكونات الفعاله سطحيا، فالانجماد والتهوية خلال صناعة الايس كريم تؤدي الى الازالة الجزئية لثيات مواد غلاف حبيبة الدهن بسبب تجمع الحبيبات حول الفقاعات الهوائية الذي ها علاقة مع استساغة الايس كريم، افضل مقاومة انصهار للايس كريم المجمد في مدى متوسط من ازالة ثبات الدهن لأن البروتينات تخفض من الشد السطحي والامدصاص في منطقة التداخل لتكوين غلاف له القدرة ان يسمح للاندماج الجزئي خلال الانجماد، كيزينات الصوديوم تنتج مستحلب الذي يكون ثابت جدا لانتاج الدرجة المرغوبة من ازالة ثبات الدهن في صناعة الايس الكريم، بروتينات الشرش تقلل من الشد السطحي اكثر من الكيزينات ويمكن السيطرة على ازالة استحلاب الدهن مع زيادة لزوجة الخليط وزيادة الجفاف عند الانجماد في الايس كريم المجمد بواسطة:

أ. تحديد الكيزين في سطح حبيبات الدهن بواسطة تجنيس الدهن بوجود جزء فقط من المواد الصلبة الكلية.

ب. زيادة تركيز بروتينات الشرش في سطح حبيبات الدهن بواسطة اضافة مركز بروتين الشرش الى الخليط.

ج. اضافة المستحلب يساعد في السيطرة على ادمصاص البروتينات الغير محبة للماء الذي تضعف من ثبات المستحلب المتكــون الضعف الـذي يمكـن تحطيمـة بسـهولة ويمكن الحصول على التركيب والنسجة المرغوبة في الايس كريم المجمد بوجود مـواد كيمياوية فعالـه سـطحيا اللازمـة للمثبتـات والمسـتحلبات المضـافة، الايـس كـريم المصنع بالتجميد المستمر يكون صلب بسبب الـتغيرات في غشـاء الـبروتين المـدنتر الذي يغلف حبيبات الدهن والفقاعات الهوائية.

4. قابلية الثبات الحراري: يؤثر تداخل البروتيــن – الـدهن على قابليـة الثبـات الحـراري لمنتجات الالبان حيث ان caprylate المرتبط الى البيـومين المصل ثابـت تجـاه الـدنترة بواسطة الحرارة، للتجنيس تاثير قليل على قابلية الثبات الحراري للحليب ان انه يجعـل القشطة والحليب المركز اقل ثبات حراري وهذه المشكلة تظهر خلال صـناعة المنتجـات المعقمة مثل الحليب المبخر والقشطة المبسترة، فأن القشـطة المجنسـة تكـون تـريش في القهوة الساخنه كما انها عرضة الى تخثـر الكيـزين الـذي يغطـي حبيبـات الـدهن خـلال التعقيم بطريقة UHT غير المباشرة وخاصة بدرجات حرارتزيد عن 135م ولحل هذه المشكله لابد من تجنيس القشطة بعد التعقيم وتقـل قابليـة الثبـات الحــراري للحليـب المعــاد ارتباطه recombined milk مع زيادة تركيـز الـبروتين السـطحي كنتيجـة لظروف التجنيس وازالة بروتينات المصـل قبـل التجـنيس نـاتج عـن انخفـاض في قابليـة الثبات الحـراري مع زيادة ادمصاص الكيزين في منطقة اتصال الدهن\المصل.

5. الصفات الفيزياوية: تداخل دهن الحليب مع البروتين في هلام الحليب المخثر يعتمد على الخواص السطحية لحبيبات الدهن وتأثير دهن الحليب على مطاطية الجبن له علاقة مـع التداخلات بين غلاف حبيبات الـدهن وبـروتين الجبن وارتفـاع محتـوى الـدهن في الجـبن المطبوخ ناتج عن تحديد تكوين معقد البروتيـن الذي يزيد من درجة تكوين الببتيدات ويقلل من تكوين القشطة وهذا ما يبين دور ارتباطـات الـبروتين – الـدهن على قـوام ونسجة الجبـــن المطبـوخ وتتـأثر متانـة القشـطة الحامضـية بواسـطة التجـنيس وهـذه المنتجات اكثر متانه عندما الكيزين يغطي حبيبات الدهن وتساهم في تكـوين الغـلاف بينما تتشقق حبيبات الدهن الطبيعية فأن الكيزين يكون بقع ضعيفة في الهـلام وهـلام المنفحة المتكون خلال صناعة الجبن يصبح أضعف من الحليب المجنس، الحليب المجنس المرشح يعطي خثرة اكثر تماسـك مقارنـة الى الخثـرة المصـنعة مـن الحليـب غـير المجـنس وهذا ما يعـزى الى تـداخل حبيبـات الـدهن مع البروتينـات في الخثـرة بينمـا التجمعـات

الحبيبة في الحليب غير المجنس يكون خثرة بروتينية اكثر من مكونات تركيبية ويحفز معقد البروتين – الدهن بواسطة التجنيس.

6. **تكوين الهلام:** تتداخل لبيدات الحليب مع البروتينات في الهلام مع اختلاف محتوى بروتينات الشرش والمواد الصلبة والذي يعزى الى النسجة في منتجات الحليب الجديدة مثل الجبن الطازج والجلي، التجنيس من العوامل الرئيسية لتكوين الهلام وتزداد متانة الهلام المحفز حراريا مع زيادة دقة المستحلب وتجانسة والتاثير الناضح لدهن الحليب على تكوين هلام بروتين الشرش، في هلام الحليب الحامض فان حبيبات الدهن تعمل كمادة مالئة ومشاركة لتكوين حبيبات الدهن – الكيزين الذي تزداد بالتسخين والتداخلات الالكتروستاتيكية تلعب دوراً مهماً في تركيب الهلام ويختلف الهلام مع اختلاف الصفات الفيزياوية والتركيبية الذي تعتمد على التركيب الكيمياوي والاس الهيدروجيني والتسخين.
7. **الانشطة التاكسدية وتحليل الدهن مائيا:** تحصل اعادة في تكوين غلاف حبيبة الدهن كنتيجة للتجنيس مما يؤدي ذلك الى زيادة نشاط التفاعلات الكيموضوئية وتحلل الدهن مائيا فالحليب المجنس اكثر مقاومة الى التلف التاكسدي المحفز بالنحاس ومن المحتمل ان يكون تركيب الغلاف بطريقة ما يجعل النحاس مثبط مما يجعل النحاس غير قادر ان يساهم في مسلك الاكسدة في حالة التحفيز الاعتيادي او ممكن ان يكون ناتج عن تخفيف مواقع الفعالة الحساسة مثل الفوسفولبيدات على سطح الغلاف ويكن تاثير تقسيم المعادن الثقيلة بين الزبد والحليب الخض بواسطة الدنترة لمعقد البروتينات الدهنية خلال بسترة القشطة، المعاملات الحرارية اكثر من 80م ناتجة عن ازالة ارتباط نحاس الغلاف وخاصة المرتبط مع البروتينات الدهنية الممدصة.
8. **ظهور مشاكل في الطعم:** يتكون معقد البروتين –الدهن كنتيجة للتداخلات المحفزة حراريا بين بيتا لاكتوكلوبيولين، كابا كيزين ومكونات غلاف حبيبة الدهن خلال صناعة الزبد الذي يكون مادة اساسية لعمل انزيم اللايبيز مما يساهم ذلك في مشكلة ظهور طعوم غير مرغوبة في الزبد حيث تحدث بلمرة الاحماض الدهني عديدة عدم التشبع وبلمرة مشتركة لمنتجات اكسدة اللبيدات مع البروتينات مما تلعب دوراً مهماً في قابلية حفظ الحليب المجفف الكامل.
9. **انتاج الجبن:** تكوين معقد اللبيدات – البروتينات في جبن الحليب المجنس ناتج عن انخفاض فقدان الدهن والبروتين في الشرش مما يسبب ذلك زيادة في انتاج الجبن.

التحوير الحيوي Biomodification لدهن الحليب

يحتوي دهن الحليب احماض دهنية مشابة لما موجود في الاغذية الاخرى الا انها تختلف في نسبها وذات صفات وظيفية عندما تستعمل في الاغذية بسبب الصفات التركيبية المثالية ولتحسين الصفات الوظيفية لدهن الحليب لابد من اجراء بعض التحويرات علية في الصفات الفيزياوية والكيمياوية والوظيفية وارتباطات مكونات الدهن وعلاقتها في صناعة المثلجات والاجبان والحلويات والمعجنات والمحاسن الوظيفية للاحماض الدهنية من المصادر غير اللبنية المرتبطة مع الفوائد الوظيفية لدهن الحليب ويمكن اجراء التحوير الكيمياوي لمكونات الدهون باستعمال تحلل مائي كيمياويا واسترة داخلية interesterification، تقطير الاحماض الدهنية والكلسيريدات، التبلور، العشوائية والتجزئة والمعاملات الميكانيكية والتناظر من نوع cis,trans والهدرجة وسحب الهيدروجين والبلمرة والتبيض، فأن تلك الوسائل تؤدي الى تحسين مصادر المواد الخام وتحسين عمليات التصنيع وتحلل حيوي للمنتجات وتقليل الطاقة والماء المستخدم في الصناعة ويمكن استعمال طرق تقانات احيائية لتحوير دهن الحليب هي ميكروبيولوجية وانزيمية وتعتمد استعمالات الدهن على صفاته الوظيفية في الغذاء وتاثيراته على الصحة والذي يمكن اجراء تحويرات علية باستعمال الكائنات الحية وانزيماتها وخاصة انزيمات اللايبيزات وخواصها الذي ها علاقة مع الية عملها على دهن الحليب مثل التخصص، درجة الحرارة والاس الهيدروجيني لالية عملها ودرجة حرارة تثبيطها ومجال الاستفادة منها لتحسين الطعم وتقليل محتوى اللسيرول وتركيبها البنائي وتحسين قابلية هضمها وتركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع ولتحسين الصفات الوظيفية لدهن الحليب لابد من دراسة اصفات الفيزياوية والكيمياوية والوظيفية وتحسين الصفات الوظيفية حيث تتم عملية اجراء تغيرات في الصفات الفيزياوية والكيمياوية والوظيفية من خلال التحلل المائي الكيمياوي والاسترة الداخلية وتقطير الاحماض الدهنية والكلسيريدات وعملية التبلور والتجزئة والمعاملات الميكانيكية والتناظر والهدرجة وزالة الهيدروجين والبلمرة والخلط حيث يمكن تحلل الكلسيريدات الثلاثية واعادة الاسترة الداخلية او الكيموحيوية حيث انه يتم وضع احماض دهنية خاصة في مواقع خاصة على الكلسيرول او على أي جزيئة اخرى مع استرة مجاميع الهيدروكسيل ويمكن تطبيق التقانات الاحيائية biotechnology لاجراء التحويرات الكيمياوية لتحسين مصادر المواد الخام وتحسين عمليات التصنيع للحصول على منتجات عالية النوعية وتقليل استهلاك الطاقة وتقليل النواتج العرضية وهناك طريقتين يمكن استعمالها لتحوير دهن الحليب:

1. **التقانات الاحيائية الميكروبيولوجية microbial biotechnology**: يمكن الاستفادة من العديد من الاحياء المجهرية لايض اللبيدات المختلفة كمصدر للكربون والطاقة الذي تؤدي الى هدم كامل للدهون الى ثاني اوكسيد الكربون وماء ومعظم الدهون موجودة بشكل كلسيريدات ثلاثية حيث تعمل الاحياء المجهرية على مهاجمة الاحماض الدهنية على الكلسيرول مما يسبب ذلك تحريرها من الكلسيرول لانتاج احماض دهنية حرة حيث يتم ايض الكلسيرول عن طريق مسلك EMP ودورة حامض الستريك او كلايوكسيليت او استعمال مسلك تخليق الكلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتية gluconeogenesis حيث ان الاحماض الدهنية واستراتها النشطة CoA-ester تطرأ عليها اكسدة حلقية مما تحرر في كل دورة جزيئة واحدة من الخلات النشطة الذي يتم ايضها عن طريق دورة حامض الستريك ودورة كلايوكسيايت وبصورة عامة فأن الاحماض الدهنية يطرأ عليها اكسدة الفا، بيتا واوميكا حيث تعمل الاحياء المجهرية مثل اجناس Candida على تحليل الكلسيريدات الثلاثية وانتاج احماض دهنية عن طريق مسلك معين لانتاج العديد من المركبات الوسطية مما ينتج عن ذلك دهون ذات صفات خاصة الذي يمكن استعمالها في الاغذية الذي تملك صفات غير مرضية ولاتنتج سموم أو مواد فعاه حيويا وهي دهون ثابته وراثيا وغير حساسة للبكترفاج.
2. **التقانات الاحيائية الانزيمية enzymatic bioyechnology**: تستعمل الانزيمات لتحوير التركيب البنائي والكيمياوي للاغذية منذ فترة طويلة حيث يمكن استعمالها في صناعة الدهون ومن تلك الانزيمات glycerol ester hydrolases او اللايبيز الذي يشتق من مصادر مختلفة كالنباتاتcastor bean ,wheat germ او الحيواناتpregastic esterases,lingual lipases ,panreatic lipases او الاحياء المجهرية كالخمائر، الاعفان والبكترياك والذي يتاثر عملها ونشاطها بالاس الهيدروجيني، درجة الحرارة، المادة الاساس، وجود الاملاح وانواع المواد المستحلبةحيث يمكن استعمال انزيم لايبيز Candida rugero بدرجة 30-40م لتحليل من 90 – 95% من الدهون والزيوت مع تركيز 10-20 % كلسيرول في الحالة السائلة حيث تعمل الانزيمات على تحلل او تحوير احماض دهنية خاصة على الكلسيرول ويحتاج التفاعل الى تركيز منخفض من المادة الاساس من0,1-1% ودرجة حرارة 70م وتقليل النواتج العرضية وانتاج احماض دهنية حرة واسترة الاحماض الدهنية الى مركبات حاوية مجموعة امين او هيدروكسيل وتغير في الصفات الوظيفية والتغذوية مع انتاج مركبات هضم لان تلك التحويرات تنتج احماض ثنائية الكربوكسيل وحامضazelaic acid

عند تحلل الكلسيريدات الثلاثية مع انتاج احماض دهنية مع تخليق مركبات ذات تخصص فراغي أو تركيبي، الوظيفة الاساسية لانزيم اللايبيز هو تحفيز تحلل الدهون وعندما ينخفض محتوى الرطوبة، فأن بعض اللايبيزات تستمر في تحفيز التفاعلات وفي بعض مستويات الاسترة الداخلية يحصل تحلل الدهون مما يؤدي ذلك الى تغير تركيب الكلسيرول وعند تعرض دهن الحليب الى تحلل مائي بفعل الانزيمات الميكروبية تنتج انواع مختلفة من الاحماض الدهنية (جدول –51).

تطبيقات دهن الحليب المحور: الدهون المحورة حيويا ذات تطبيقات مختلفة مثل زيادة الطعم وازالة الكلسيرول وتحسين نوعية الدهن وتحسين قابلية الهضم وتركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع:

1. **زيادة الطعم:** يمكن استعمال دهن الحليب المحور انزيميا في تحسين طعم بعض المعجنات من خلال انتاج طعم يشبة الزبد وبالامكان استبدال 35 –40% من الدهون المهدرجة بواسطة زيت الزبد المحور انزيميا الا انه يجب عدم استعمال بعض انزيمات اللايبيز المنتجة من بعض الاحياء المجهرية مثل Achromobacter Geotricum candidum lipolyticum,Penicillium roqueforti بسبب تطور الطعم الصابوني والعفني في الخبز حيث ان طعوم التحلل المائي للدهن ذات طعم زبد قوي ويمكن انتاج منتجات قشطية محلله مائيا ذات طعم يشبه

جدول (51) الاحماض الدهنية المتحررة من دهن الحليب بواسطة لايبيزات ميكروبية مختلفة (% من استرات المثيل في الميكروبات ومن التركيب الكيمياوي في الدهون الطبيعية).

D	C	B	A	في الحليب	حامض دهني
Trace	Trace	Trace	Trace	4.1	C4:0
Trace	Trace	Trace	1.2	3.7	C6:0
3.1	1.0	1.3	1.9	2.9	C8:0
4.4	2.1	1.1	2.2	3.1	C10:0
3.2	3.2	1.9	1.0	3.4	C12:0
7.6	11.0	2.4	4.2	9.5	C14:0
2.2	2.8	1.0	-	3.6	C14:1
17.8	33.7	15.7	12.9	25.1	C16:0
2.1	1.2	3.3	-	3.0	C16:1
9.0	14.0	1.1	8.0	12.3	C18:0
47.9	28.7	61.0	47.4	15.0	C18:1
2.1	1.6	5.3	6.5	1.5	C18:2
1.2	0.8	5.9	8.1	0.5	C18:3

طعوم منتجات الالبان الطبيعية بواسطة معاملة القشطة الطازجة مع انزيم اللايبيز وتحلل دهن الزبد مائيا في القشطة يحرر بعض الاحماض الدهنية الحرة مثل البيوتريك والكابرويك والكابريليك والكابريك وللسيطرة على تطور الطعم في المنتوج النهائي فأن القشطة المحللة مائيا تتعرض للحرارة لتثبيط انزيمات اللايبيزات ومنتجات القشطة المتخثرة والمحللة مائيا يتم تلقيحها بواسطة Lactobacillus bulgaricus لتطور الحموضة في القشطة قبل تحفيز تحلل الدهن مائيا lipolysis والمعاملة الحرارية لتثبيط البادئ والانزيم لانتاج كرامل الحلويات يجب خلط القشطة الجافة مع الماء ثم يليها اضافة عصير الذرة والملح والزيوت النباتية ثم طبخ الخليط بدرجة 110م واضافة الحليب المبخر ببطء مع التحريك واضافة Dariteen L-22 والطبخ بدرجة 117م قبل اضافة الفانيلا ثم تبريد الكرامل ويتطع ثم يغلف.

2. **نزع الكولسترول Decholesterolization**: يمكن الاستفادة من بعض التفاعلات لازالة او نزع الكولسترول من دهن الحليب حيث يعمل انزيم الريدكتيز على تحويل الكولسترول في دهن الحليب الى كوبروستيرول بسبب اختزال الكولسترول او اختزال الكولسترول الى نواتج هدمية مختلفة انزيميا cholecalciferol,precalciferol ويمكن الاستفادة من الهندسة الوراثية لانتاج كميات كبيرة من الانزيمات المفيدة الاستعمال بواسطة اضافتها الى البادئ او بواسطة مهاجمة المواد المثالية او مرور ها فوق دهن الحليب او بواسطة الشفرة الوراثية لبعض الانزيمات المنتخبة الذي تضاف الى بكتريا حامض اللاكتيك المستعملة في التخثر والذي تحول الكولسترول تلقائيا ولا يمكن استعمال انزيم cholesterol oxidase بسبب المنتجات السامة الذي يولدها ويمكن استعمال الاحياء المجهرية المحورة وراثيا لانتاج الانزيمات المحللة للكولسترول ويمكن الاستفادة من ازالة الكولسترول من دهن الحليب.

3. **اللبيدات المركبة بنائيا structured lipids**: يعتبر الدهن من المواد المهمة في استساغة الغذاء وزيادة استهلاك الدهون له علاقة مع العديد من الامراض مثل تصلب الشرايين والسرطان لذلك لابد من اجراء بعض التحويرات على الدهون للحصول على منتجات صحية ويمكن الاستفادة من الكلسيريدات الثلاثية المركبة بنائا في الوظيفة المناعية وموازنة النتروجين وتحسين تطهير اللبيدات من مجرى الدم وعند دمج اللبيدات المركبة بنائيا مع الكلسيريدات الثلاثية متوسطة السلسلة تستعمل في المجال الطبي لأداء الوظائف التالية هي تستعمل في معالجة المرضى في المستشفيات، تستعمل في معالجة الاشخاص المصابين بالكساح، تستعمل في تغذية الرياضيين.

4. **تحسين قابلية الهضم:** الاحماض الدهنية ذو 16 ذرة كربون او اكثر تكون اقل امتصاص من الاحماض الدهنية غير المشبعة عندما تتم استرتها في المواقع الاول والثاني، فأن استرة نفس الاحماض الدهنية في الموقع الثاني تمتص بكفاءة عالية عندما تكون بشكل Sn-2-positionواحماض دهنية متوسطة السلسلة وبصورة خاصة C18:0,C10:0 في الموقع الاول والثالث عند استعمال 1,3-specific lipases وهي مركبات سريعة لانتاج الطاقة وتستعمل بعض الكلسيريدات الثلاثية في التطبيقات التجارية في التغذية السريرية عندما يكون الهدف هو انتاج موازنه نتروجينية موجبة.
5. **تركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع:** تطبق عندما يكون مرغوب زيادة تناول الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع فأن كمية كبيرة من الاحماض الدهنية غير المرغوبة يمكن استهلاكها كما هي في مستويات منخفضة في الدهون الطبيعية الا ان تركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع مولد لقابلية الثبات التاكسدية وانزيم اللايبيز له قدرة فريدة للتميز بين الاحماض الدهنية على اساس موقع الاصرة المزدوجة والاحماض الدهنية طويلة السلسلة وهو ما يعطي تحلل مائي منتخب للزيوت الحاوية احماض دهنية عديدة عدم التشبع مما تسبب تركيز الاحماض الدهنية مثل حامض اللينولينيك (C18:3 Ω 6) او(C22:6 Ω 3) docosahexenoic acid في الكلسيريدات المتبقة ويستفاد من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع من نوع -Ω 3 و docosahexenoic acid epicosapentenoic acid في التطبيقات الصيدلانية والصناعات الغذائية لأن تلك الاحماض الدهنية عندما توضع في الموقع الاول والثالث على الكلسيريدات يتم ايضهابسرعة اكثر بواسطة الجسم ويمكن انجاز ذلك بواسطة بعض سلالات microalgae الذي تنتج زيوت غنية بتلك الاحماض الدهنية.

الاهمية الغذائية للبيدات

تكون اللبيدات مهمة من الناحية الغذائية وخاصة كمصدر لتحرير الطاقة بسبب التحليل الجزئي أو الكلي للكلسيريدات في القناة المعوية لتكوين كلسيرول واحماض دهنية حرة حيث ان الامعاء الدقيقة هي الجانب الاساسي لهضم الكلسيريدات الثلاثية بسبب فعل الصفراء وافرازات البنكرياس فالصفراء نفسها لا تحلل الدهون لأن املاح الصفراء تظهر كعامل مستحلب للدهن الذي تذيب اللبيدات وتجعلها اكثر حساسية لنشاط انزيم

الليبيز حيث يحصل تحليل الكلسيريدات الثلاثيـــة بواسطة انـزيم اللايبيـز البنكرياسـي في الموقع الفا، التحليل الكامل لا يكون عامل أساسي للامتصاص لأن بعض استرات الاحماض الدهنية تقاوم التحليل نتيجـة نشـاط اللايبيـز في الامعـاء الدقيقـة يحصـل تحويـل الدهن الى خليط معقد من الاحماض الدهنيـة الحـرة بالاضـافة الى كلسيريدات احاديـة وثنائيـة بشـكل مستحلب ومعظم تلك المواد تنتقل خلال جدار الامعاء الدقيقة ويمكن تقسـيم اللبيـدات الى ثلاث مجاميع وظيفية هي:

أ. اللبيـدات التركيبيـة **structural lipids**: وهـي تلعـب دوراً مهمـاً في التركيـب البنائي الحيوي وهو يحمي الجلـد بسـبب تكـوين طبقـة محميـة مـن اللبيـدات السـطحية مكونه مـن الكسـيرول اسـيل احـادي، ثنـائي وثلاثـي، اسـترات الشـموع، السـتيرولات، استرات الستيرول، الهيدروكربونات والاحماض الدهنية غير المؤسترة وتختلف اللبيدات في هذه الطبقـة عـن كـل اللبيـدات الاخـرى بكونهـا تحتـوي كميـات مناسـبة مـن الاحمـاض الدهنية الفردية والمتفرعة مع اصرة مزدوجـة في مواقـع غـير اعتياديـة واللبيـدات مـن الجـزء الـداخلي للاغشـية الخلويـة يجهـز عامـل حمايـة للخليـة الحيـة والبيئـة فالكلايكولبيدات هي من مكونات الاغشية الا ان تركيزهـا يعتمـد علـى نـوع الغشـاء والانسجة الـذي تقـع فيهـا وهنـاك تـداخلات قطبيـة بـين الفوسـفولبيدات والمجـاميع الايونية على البروتينات بالاضافة الى التداخلات المهحبة للدهن بين الاحمـاض الدهنيـة والاحماض الدهنية المحبة للدهن.

ب. اللبيدات الايضية **metabolic lipids**: يحصل تثبيت البيئـة للتفـاعلات الايضـية في الاغشية والصفات المهمة للبيدات هي صـفاتها الفيزياويـة الـذي تسـمح للتـداخلات بين الاعداد الكبيرة من اللبيدات وبين اللبيـدات والبروتينـات ويحصـل تحريـر الاحمـاض الدهنية متعددة عدم التشبع من لبيـدات الغـلاف والـذي يـتم نقلـها بواسـطة انزيمـات معينة الى مواد شبه هرمونية تسمى البروستاكلانديدنات ويحصل تحرير الاحماض الدهنية مـن اللبيـدات المخزونـة الى مركبـات متاكسـدة ويـتم ايـض الكولسـتيرول في الغـدة الادريناليـة لتكـوين سلسـلة مـن الهرمونـات السـتيرويدية وفي الكبـد لتكـوين احمـاض الصفراء الذي تفرز الى الصفراء الذي تكون مهمة في عمليات الهضـم والامتصـاص وهـذه العمليـات تظهـر مشـابة لمـا يحـدث في المملكـة الحيوانيـة الا ان البروسـتاكلاندينات، الهرمونات الستيرويدية واحماض الصفراء تختلـف بـين الاجنـاس المختلفـة كمـا تسـاهم الفيتامينات الذائبة في الدهن في عمليات الايض مثل ايض اللبيدات والذي يمكن خزنها في الكبد او الانسجة الدهنية.

ج. لبيدات الخزن storage lipids: تتكون الاحماض الدهنية بشكل كلسيريدات بسيطة والذي تكون مصدر رئيسي للطاقة في اللبائن ويمكن التميز بين انواع الاحماض الدهنية مثل الاحماض الدهنية المؤسترة في الكلسيريدات البسيطة والذي لها دور تركيبي بنائي والاحماض الدهنية المؤسترة في اللبيدات القطبية وهي لبيدات تحتوي احماض دهنية مشبعة وغير مشبعة احادية الاصرة ويتأثر التركيب الكيمياوي للبيدات الخزن بواسطة التركيب الكيمياوي للاحماض الدهنية في الغذاء في الحيوانات غير المجترة أو بواسطة النشاط التخمري وهي لبيدات مشتقة مباشرة من الغذاء أو تخلق من المولدات الكربوهيدراتية في الانسجة الدهنية او في الحليب في الغدة اللبنية.

قابلية هضم دهن الحليب: تعرف بانها سرعة او مدى امتصاص الدهن بواسطة الجسم حيث ان دهن الحليب اكثر قابلية هضم من الدهون الاخرى ويعتبر دهن الحليب اكثر قابلية هضم من الدهون الاخرى مثل زيت الذرة، فول الصويا، عباد الشمس، زيت كبد الحوت، زيت الزيتون، قابلية هضم الزبد 95%، فأن سرعة امتصاص الدهن لها علاقة مع سرعة نمو الحيوان والسبب في زيادة قابلية الهضم لدهن الحليب فأن قابلية الهضم تعتمد على حالة الانتشار للدهن في الحليب، تركيب الاحماض الدهنية بالاضافة الى درجة الانصهار لأن معظم الاحماض الدهنية تملك درجة انصهار 45م لذلك فأن دهن الحليب اسهل هضم من الدهون الاخرى فهو اسهل امتصاص، السبب لقابلية الهضم لحبيبات الدهن هو وجود دهن الحليب بشكل حبيبات منتشرة في الحليب ثم تركيب الاحماض الدهنية لدهن الحليب كما ان درجة الانصهار عامل مهم لان هضم الاحماض الدهنية في دهن الحليب تكون سائلة مما تحصل درجة الانصهار لخليط من الاحماض الدهنية اقل من درجة حرارة الجسم، فأن قابلية الهضم للدهون الذي تملك درجة انصهار اقل من درجة حرارة الجسم والذي تكون 95% أو اكثر.

علاقة قابلية الهضم مع الاحماض الدهنية: يحتوي دهن الحليب نسبة مرتفعة من الاحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة الذي تكون اسهل امتصاص من الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مما تجعل دهن الحليب اسهل هضما من الدهون الاخرى وتقدر درجة قابلية هضم دهن الحليب 99% بينما الدهون الاخرى اقل وتتاثر قابلية الهضم لدهن الحليب بواسطة موقع الاحماض الدهنية الفردية في الكلسيريدات الثلاثية الذي تهاجم اولا بفعل انزيم اللايبيز مما تعطي كلسيريدات ثنائية في الموقع الاول والثاني ثم يتبع ذلك تكوين كلسيريدات احادية في الموقع الثاني حيث يحصل امتصاص دهن الحليب بشكل احماض

دهنية حرة وكلسيريدات احادية في الموقع الثاني حيث ان توزيع الاحماض الدهنية الفردية في الكلسيريدات الثلاثية لدهن الحليب لا يكون عشوائي لان الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة وخاصة البيوتريك والكابريليك توجد في الوقع الاول والثالث بينما 54% من الميرستيك يشغل الموقع الثاني في الكلسيريدات الثلاثية، الحامض الدهني ذي 18 ذرة كربون او اكثر تشغل الموقع الثاني، دهن الحليب يحتوي اكثر احماض دهنية مشبعة من غير المشبعة في الموقع الثاني، حليب الام يماثل حليب الابقار الذي فية الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة مثل كابريك، ليوريك توجد في الموقع الثالث بينما البالمتيك يشغل الموقع الثاني، الاحماض الدهنية المشبعة غير المتناظرة تقع بصورة رئيسية في الموقع الخارجي (الاول والثالث) من الكلسيريدات الثلاثية اما الاحادية عديمة التشبع من نوع غير متناظر يشبة تماما للاشكال المتناظرة بسبب موقع الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة في المواقع الخارجية لذلك فهي تتحلل بفعل انزيم اللايبيز اسرع من الكلسيريدات الثلاثية الذي تحتوي احماض دهنية اخرى في المواقع الخارجية، تلعب الاحماض الدهنية غير المشبعة دوراً مهماً في التغذية بسبب وجودالاحماض الدهنية الاساسية مثل اللينوليك والاركيدونيك الذي لا يمكن تركيبها في الجسم، بل تناولها أو تجهيزها بواسطة الغذاء، نقص الاحماض الدهنية الاساسية في الغذاء بسبب اعاقة في النمو، تغيرات الجلد، فقد الشعر، تغيرات في عمل الكلى، تغيرات في الغدد اللبنية، فقد التوازن المائي في الجسم، اعاقة التكاثر ثم الموت المبكر ففي الجسم يتم تحويل اللينوليك الى اركيدونيك الذي يكون اكثر فعالية حيويا بسبب زيادة طول السلسلة الكربونية وتكوين اصرة مزدوجة اضافية حيث يكون النشاط الحيوي للاركيدونيك 30% اكثر من اللينوليك وهي الجزء المهم للدهون في الغلاف الخلوي وهو مولد للبروستاكلاندينات الذي تكون اكثر اهمية من الناحية الفسيولوجية، سرعة اكسدة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة اكثر مقارنه مع متوسطة وطويلة السلسلة حيث ان 90% من حامض الكابريليك يظهر بشكل ثاني اوكسيد الكربون بعد ساعتين بينما فقط اقل من نصف حامض الستياريك الذي يمثل خلال 18 ساعة السبب في ذلك لان بعض الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة تنتقل بواسطة مجرى الدم مباشرة الى الكبد عن طريق الوريد البوابي بينما الاحماض الدهنية طويلة السلسلة تبقى اطول في الدم وهناك علاقة بين تركيب الاحماض الدهنية في الغذاء ومحتوى الكولسترول في مصل الدم فالاحماض الدهنية غير المشبعة تزيد محتوى الكولسترول بينما الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع تقلل محتواه وزيادة محتوى الكولسترول له علاقة مع مرض تصلب الشرايين ويحصل امتصاص الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة من 4 –10 ذرة كربون بواسطة الوريد البوابي الذي تجهز مباشرة

الى الكبد حيث تكون مهمة في الحليب بينما الاحماض الدهنية طويلة السلسلة فأنها تدخل عن طريق الدورة الدموية الى قناة التجويف الصدري وهي تدخل بشكل مؤستر.

دور الفيتامينات الذائبة في الدهن في التغذية: يعتبر الحليب مصدر جيد لبعض الفيتامينات الذائبة في الدهن لأنه يجهز الكمية المثالية التي يحتاجها الجسم يوميا فأن الحليب ومنتجاته تجهز فيتامين A,D بكميات كافية تقدر من 12 – 45% و5-20% على التوالي وحوالي10% من E، فيتامين A موجود في الحليب بشكل مستحلب ينتقل الى الجسم بنفس الحالة الذي يوجد فيها في دهن الحليب حيث ينتقل عن طريق القناة اللمفاوية بشكل حبيبات دهنية بينما الكاروتين يتحلل الى فيتامين A قبل مروره خلال جدار الامعاء ودرجة الاستفادة من الكاروتين تعتمد على الكمية المهضومة وطبيعة الوسط الناقل ودرجة التشبع لناقل الدهن ومحتوى الدهن والبروتين في الغذاء ويمكن الاستفادة من فيتامين A اكثر عندما يرتبط مع البروتين ومحتوى فيتامين A في الزبد مرتفع بسبب ارتفاع محتوى الدهن، الكمية الذي يمكن تناولها باليوم هي 10 ملغم\يوم من فيتامينA،30 ملغم\يوم من فيتامينE و10 ميكروغرام\يوم من فيتامين D بينما المتطلبات اليومية من فيتامين E هي 6 ملغم\يوم والذي تزداد مع زيادة تناول الاحماض الدهنية غير المشبعة اما كمية فيتامين A معبر عنها Retinal هي ميكروغرام واحد الذي يكافئ 0,6 ميكروغرام من بيتا كاروتين اما المتطلبات اليومية من فيتامين K هي0,03-0,1 ملغم\كغم من وزن الجسم، فيتامين K,A اقل حساسية للضوء بينما D,E لا تتأثر اطلاقا الا ان الفيتامينات الحساسة للاوكسجين مثل A, E بينما يكون D اقل حساسية اما K لا يكون حساس اطلاقا ومحتوى فيتامينE في الحليب المبستر يقل حوالي 43% وخلال الخزن وبوجود الضوء لمدة 4 ايام تسبب فقد في فيتامينA.

المراجع

1. Allen ,J.C. & Humphries ,C.(1977) J.Dairy Res. ,44:495.
2. Allen ,J.C. & Wrieden,W.L.(1982 a) J.Dairy Res. ,42: 239.
3. Allen ,J.C. & Wrieden,W.L.(1982 b) J.Dairy Res. ,42: 249.
4. Anderson ,M. & Brooker ,B.E. (1988) Advances in Food Emulsions & Foams ,Dickinson ,E. and Stainsby ,G. (eds) ,Elsevier Applied Sciences ,London ,p.221.
5. Ani ,A.W. (1989) lipolyzed flavour.food prot. Deve ,3:17
6. Anon,(1989) Dairy Res. Review ,4: 2.

7. Anon(1992 a)low risk dairy products. Indian Dairyman ,44:506
8. Anon(1992b)Removal of cholesterol from milk fat. Indian Dairyman ,44:551
9. Anon(1993)Decholesterolization of milk fat. Indian Dairyman ,45:257
10. Astrup,H.N.;Baevre,L.;Vir-Mo,L& Ekern ,A.(1980) J.Dairy Res. 47:387.
11. Bachman,K.C. & Wilcon,C.J. (1977) J.Dairy Sci., 60suppl. ,1);61.
12. Badings,H.T. & Neeter,R. (1980) Netherlands milk & Dairy J. 34:9.
13. Bauhn,J.C. ;Franke ,A.A. & Gosel,G.S. (1976)J. Dairy Sci. ,59:825.
14. Bauman ,D.E. & Davis ,C.L.(1974).in Lactation.Vol.II,Larson ,B.L. and Smith ,V.R. (eds) Academic press,New York and London.p.31.
15. Berger,K.G. (1976) In ;Food emulsoions,Friberg ,S. (ed.) Marcol Dekker ,Inc ,New York ,p164.
16. Berger ,K.G. & White ,C.W. (1971)J.Food Techn. 6:285.
17. Blond,G. ;Haury,E. and Lorient ,D. (1988) Dairy Sci. Abst. 51:4819.
18. Boekel,M.A.;Van ,J.S.& Folkerts,T. (1991) Milchwissenchaft , 46:758.
19. Bray,S.L. ;Duthie ,A.H. & Rogers ,R.P. (1977) J.Food Prot. ,40:586.
20. Brewington ,C.R.;Parks ,O.W. & Schwartz ,D.P.(1973) J.Agric. and Food Chem. ,21: 28.
21. Brown ,E.M (1984) J.Dairy Sci. ,67: 713.
22. Brunner ,J.R. (1962) J.Dairy Sci. ,45: 943.
23. Brunner,J.R.(1965)Physical equilibria in milk: the lipid phase: in Fundamentals of DairyChemistry,(eds B.H.Webb and A.H. Johnson), AVI publishing , phase ,CT,pp.403-505.
24. Brunner ,J.R. (1974)In: fundamentals of Dairy chemistry ,2nd ed. Webb ,B.H. ;Johnson ,A.H. & Alford,J.A. (eds.) ,AVI,publ. Co ,Inc ,Westport ,Connection ,p.474.
25. Buchman,W.(1990).In Food emulsions ,Larson ,K. & Fridberg ,S. (eds.) Marcol Dekker ,Inc. ,New York.

26.Burton ,H.(1969) Dairy Sci. Abstr. ,31:286.
27.Bushway,A.A. and Keenan ,T.W. (1978)Lipids,13: 59.
28.Chen,J.P. & Pai ,H.(1991) hydrolysis of milk fat with lipse in reversed micelles.J. Food Sci ,56: 234.
29.Christie,W.W.(1995)Composition and structure of milk lipids , in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: lipids,2nd edn (ed. P.F. Fox), Chapman and Hall ,London ,PP.136.
30.Cremin,F.H and Power ,P.(1985)Composition and structure of milk lipids ,in Advanced Dairy chemistry.Vol. 2.lipids.2nd edn (ed P.F.Fox). Elsevier Applied Science. London ,pp.337-398.
31.Cullinane,N.,Aherne,S.,Connolly ,J.F. and Phelan ,J.A. (1984a) Seasonal variation in the triglyceride and fatty acid composition of Irish buter: Irish J. Food Sci. Techn. ,8 ,1-12.
32.Cullinane ,N. ,Condon,D. ,Eason,D et al (1984b) Influence of season and processing parameters on the physical properties of Irish butter.Irish J.Food Sci. Technol. , 8 ,13-25.
33.Dalgleish ,D.G.(1991) J.0 Dairy Sci. ,74 (suppl.1) ,81.
34.Dalgleish ,D.G.& Banks,J.M. (1991) Milchwiss. ,46: 75.
35.Dalgleish,D.G.;Mauffret,A.;Rolfe,S.E. & Wosket,C.M. (1989c) J.Soc. Dairy Techn. ,42:18.
36.Deeth,H.C. & Fitz-Gerald,C.H. (1978) J.Dairy Res. 45:373.
37.Dils ,R.R. and Knudsen,J. (1980) J.Biochem. Soc. Trans ,8: 292.
38.Doelle,H.W.(1981) basic metabolic processes ;in biotechnology ,Vol 1 ed Rehm ,H.J. and Reed <G. Publ. Verlag ,Cheme Germany.p. 147.
39.Dickinson ,E.(1989) J.Dairy Sci. ,56: 471.
40.Dickinson,E.;Murray.B.S. & Stainsby,G. (1988 a) J.chem. soc. ,Faraday Transctions ,48: 871.
41.Dickinson,E.;Rolfs,S.E.&Dalgleish,D.G.(1988b)Food hydrocholloids ,2:397.
42.Erickson,D.R.;Dunkley,W.L.&Smith ,L.M. (1964)J.Food Sci. 29:269.

43.Fearon ,A.M. (1992) physico-chemical modification of cow ,s milk fat.In Food Tech.Inter. Europe ed. Tumer ,London.
44.Fink,A. & Kessler,H.G. (1985a) Milchwissen. ,40:261.
45.Fink,A. & Kessler,H.G. (1985b) Milchwissen. ,40:394.
46.Flynn,A. and Fox,P.F. (1980) Ir. J. Fd Sci. Technol. 4:173.
47.Forney F.W. & Markovetz,A.J. (1971) J.Lipid Res. 12: 383.
48.Fox,P.F.(1983)Developmentsin dairy chemistry,Vol.2:lipids ,Applied lipids ,Applied Science Publishers ,London.
49.Fox,P.F. and McSweeney ,P.L.H. (1998) Dairy chemistry and bioche- mistry ,Blackie Academic and Professonal ,London.
50.Fox,P.F.(1995)Advanced dairy chemistry ,Vol. 2: lipids ,2nd edn , Chapman and Hall,London.
51.Freifelder,D. (1982) physical chem. For students of biology and chemistry,Science books internatinal ,Boston ,p.564.
52.Goff,H.D.; Kinsella ,J.E. & Jordan ,W.K. (1989) J.Dairy Sci. ,72:385.
53.Gurd,R.R.N. (1960) In: lipid chemistry ,Hanshin ,D.J. (ed.),John Wiley and Sons,Inc. New York ,p.208.
54.Hall,B. & Muller,D.P.R. (1982)Pediat.Res. 16:251.
55.Harper,W.J.and Gould,I.A.(1959)Proc.XV Inter. Dairy Congr.1:455
56.Hawke,J.C. and Taylor ,M.W. (1995)Influence of nutritional factors on the yield ,compostion and physical properties of milk fat ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: lipids,2nd edn, (ed. P.F.Fox),Chapman and Hall ,London ,pp.37-88.
57.Hayashi,S. and Smith ,L.M. (1965) Membranous material of bovine milk fat globules.1.compostion of membraneous fractions released by deoxycholate and by churning.Biochem ,4,2550-2557.
58.Herrington ,B.L.(1954)J.Dairy Sci. 37:775.
59.Hill ,R.D. (1979) CRIRO Fd Res Q 39: 33.

60.Hutton,C.W. & Campbell,A.M. (1981) In: protein functionality in foods ,Cherry ,J.P. (ed.)ACS symposium series No. 147 ,Washington,DC.p.177.
61.Infanti ,J.P & Kinsella ,J.E. (1976) Lipids ,11:727.
62.Jana,A.H. ,Kokane ,R.D. and Thakar,P.N.(1994).Lipid – protein interaction in milk and milk products –A review.Indian J.Dairy Sci. ,47 ,624-634.
63.Jandal,J.M. (1988) Free fatty acids in milk and milk products: A review.Agr. Rev.,9,217-227.
64.Jandal,J.M.(1995)Some factors affecting lipase activity in goat milk.Small Rum. Res.,16,87-91.
65.Jandal ,J.M. (1995) Effect of some factors on lipolysis in buffalo and cow milk.Buffalo J. ,3 ,31.
66.Jandal,J.M. (1995)Effects of thermal,physical and chemical treatments on Free fatty acids contents in awassi sheep , Small Rum. Res.,22 ,49-53.
67.Jandal ,J.M.(1999) Effect of mastitis on milk production ,compostion and quality ,Bovine and Ovine J ,20,20-26.Jandal,J.M.(2000)Off-flavour in milk ,Beverage and Food World, 27 ,35-37.
68.Jenness,R. and Patton,S.(1959) Principles of Dairy Chemistry. John Wiley and Sone,New York.
69.Kalab,M.&Caric,M. (1990) XXIII Inter. Dairy Cong. Vol.2 ,Belgium ,p.1457.
70.Kansal,V.K.(1995)Advanced in milk fat and its role in human health.Indian Dairyman ,47,20-27.
71.Karel,M. (1973) J.Food Sci. ,38:756.
72.Keenan ,T.W.(1974) Biochem. Biophys. Acta.,337:255.
73.Keenan,T.W. and Dylewski,D.P.(1995)Intercellular origin of milk lipid globules and the nature and structure of the milk lipid globule membrane ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: Lipids,2nd edn,(ed P.F.Fox).Chapman and Hall ,London,pp. 89.
74.Keenan,T.W. and Patton,S.(1995)The structure of milk: implications for sampling and storage.A.The milk lipid globule membrane,in Handbook of milk composition ,(ed. R.G. Jensen) Academic Press,San Diego,pp.5-50.

75.Keenan,T.W., Mather, I.H. and Dylewski ,D.P.(1988) Physical equilibria: lipid phase, in Fundamentals of Dairy Chemistry,3rd edn,(ed. N.P.Wong) van Nostrand Reihold ,New York,pp.511.
76.Keenan,T.W. ,Dylewski,D.P. , Woodford,T.A. and Ford,R.H. (1983)Origin of milk fat globules and the nature of the milk fat globule membrane,in Developmentsin Dairy Chemistry,Vol.2: Lipids.(ed.P.F.Fox),Applied Science Publishers , London ,pp. 83.
77.Keeney,P.G. & Maga ,J.A. (1979) Biochem. Biophy. Acta,576:1979
78.Keogh,M.K.(1995)Chemistry and technology of milkfat spreads,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: Lipids, 2ndedn, (ed. P.F.Fox) , Chapman and Hall, London ,pp.213-245.
79.Kilara,A.(1985)enzyme modified lipid food ingredients ,Proces biochemistry ,20:35.
80.Kilara,A. (1998)Fats and fat substitutes.Indian Dairyman ,50,7-15.
81.King,N.(1955)The milk Fat Globule Membrane ,Commonwealth Agricultural Bureau, Farnham, Royal, Bucks,UK.
82.Kinsella ,J.E. ;Bruckner,G. ;Maj ,J. and Shimp ,J. (1981) Amer. J. Clin. Nut. ,34: 2307
83.Kinsella ,J.E.(1973) Lipids ,8:393.
84.Kinsella ,J.E. & Infanti,J.P. (1974)lipids ,9:748.
85.Kitchen ,B.J. (1977) J.Dairy Res. ,44: 469.
86.Kinsella ,J.E. (1981) Food Chem. ,7: 273.
87.Kirst,E. (1980) Lebensmittel-Ind ,27: 27.
88.Kodgev ,A. & Rachev ,R.(1970) 18th Int. Dairy Cong. ,IE:200.
89.Krishnamurthy ,R.G. (1992) Biotechnology offers route to new fats and oils.INFORM,3:457.
90.Lands,W.E. (1979) Ann. Rev. physiol. ,41:633.
91.Larsson ,K.(1966)Acta Chem. Scand. ,20:2255.
92.Lehninger,A.L., Nelson,D.L. and Cox ,M.M.(1993) Principles of Biochemistry,2nd ,edn,Worth Publishers, New York.
93.Lough,P.W.(1977).lipids ,12: 115.

94.McCrae,C.H. & Muir,D.D. (1991) Inter.Dairy J. ,1:89.
95.McDowall, F.H.(1953) The Buttermakers Manual ,Vol. I and II ,New Zealand University Press,Wellington.
96.McPherson,A.V. and Kitchen,B.J.(1983) Reviews of the progress of dairy science science ,the bovine milk fat globule membrane-its formation ,composition,structure ans behaviour in milk and dairy productsJ.Dairy Res.,50 ,107-133.
97.McPherson,A.V. ; Fitz-Gerald ,C.H. & Kitchen ,B.J. (1981) J.Dairy Techn. ,36:74.
98.Melsen ,J.P. & Walstra ,P. (1989) Neth. Milk Dairy J. ,43:63.
99. Morgan ,M.E. (1976) Biotech. Bioeng. 18: 953.
100.MorrisonW.R.and Has,J.D.(1970)Biochem. Biophys. Acta.,202:460.
101.Mishra,S. and Rai,T. (2001) Milk fat: A boon or bane in human nutrition ,Indian Dairyman ,53,55-57.
102.Morr,C.V.(1981)In:protein functionality in foods,Cherry ,J.P. 9ed.) ,ACS symposium series No. 147.Amer. chem. Soc. ,Washington ,DC,p.201.
103.Moore,J.H. and Christie ,W.W.(1979)Prog. Lipid Res. ,17: 347.
104.Mulder,H.and Walstra, P.(1974)The Milk Fat Globule:Emulsion Science as Applied to milk products and Comparable Foods ,Podoc, Wageningen.
105.Nelson, J.H. (1972) J.Amer. oil Chem. Soc. 49:559.
106.Nickerson,S.C. and Keenan ,T.W. (1979)J.Dairy Sci., 55:1586.
107.Nielsen ,J.V. (1978)Nord. Mejerind. ,5: 9.
108.Nilsson ,R. and Willart ,S.(1960) Rep. Milk –Dairy Res Alnury ,No. 60.
109.O,Connor,T.P.and O,Brien,N.M.(1995)Lipid oxidation,in Advanced DairyChemistry,Vol. 2: Lipids,2nd edn,(ed. P.F.Fox),Chapman and Hall ,London , pp.309-347.
110.Paquin,P. & Dickinson,E. (1990) XXIII Inter. Dairy Cong. Vol. 2, Belgium ,p.1492.
111.Parks,O.W.(1977) J.Dairy Sci ,60:718.
112.Parks,O.W.(1980) J.Dairy Sci ,63:285.
113.Parodi,P.W.(1977)J.Dairy Sci ,60:1561.

114.Patel,H.G. and Thakar,P.N. (1994)Bio-modification of milk fat. Indian J.Dairy Sci.,47,899-911.
115.Patton,S and Jensen , R.G. (1976) Biomedical aspects of lactation ,Pergamon press ,Oxford,P.63.
116.Patton,S and Jensen , R.G. (1971)lipids ,6:58.
117.Patton,S and Keenan,T.W.(1975)The milk fat globule membrane Biochem. Biophys. Acta,415,273-309.
118.Peereboom.J.W.C.(1969)Theory on the renaturation of alkaline milk phosphates from pasteurized cream. Milchwissenschaift ,24 ,266-269.
119.Prentice,J.H.(1969)Themilk fat globule membrane1955-1968. Dairy Sci. Abst. ,31,353-356.
120.Quinlan,P. and Stephan ,M.(1993) modification of triglycerides by lipases.INFORM,45: 580.
121.Rand,R.P.(1976)In;Food emulsions ,Friberg,S. (ed.) ,New York,p.278.
122.Rehm ,H.J. & Reiff ,J. (1981) Adv. Biochem. Eng. ,19: 175.
123.Richardson,T. and Korycka- Dahl, M. (1983) Lipid oxidation, in Developments in Dairy Chemistry,Vol.2: lipids ,(ed. P.F.
124.Fox),Applied Science Publishers ,London ,pp. 241-363.
125.Rossell,J.B.(1986)Classical analysis of oils and fats ,in Analysis of oils and fats,(ed. R.J. Hamilton and J.B. Rossell),Elsevier Applied Science ,London ,pp.1-90.
126.Rowley ,D.A. & Halliwell,B. (1982) FEBS lett 138: 33.
127.Ryan,D.S.(1977)In;Food emulsions ,Friberg,S. (ed.) Marcol Dekker ,New York,p.177..
128.Sara latta (1990) structured lipids ,INFORM,3: 203
129.Schroder ,M.J. (1982) J.Dairy Res. 49: 407.130-Shahani,K.M.;Arnold,R.G.;Kilara,A.&Dwivedi,B.K.(1976) Biotech. Bioeng. ,18:891.
130.Shipe ,W.F.(1964) J.Dairy Sci. 47: 221.
131.Shipe,W.F. (1977) In: enzymes in food & beverage processing ,R.L. Ory & A.J. St. Angelo (eds) Am.chem. Soc. Washington ,DC.,p.57.
132.Stokes,G.B. and Tove ,S.B. (1978)J.Biol. Chem.,250: 6315.

133. Swoboda,P.A.T. & Peers ,K.E.(1976)Chemistry and Industry: 160.
134. Swoboda,P.A.T.&Peers,K.E.(1977).J.Sci. Food and Agric. ,28:1019
135. Takeuchi ,K. ;Koike,K. and Ito,S. (1990) J. Biotechn. ,14: 179.
136. Towler ,C.(1994)Developments in cream separation and processing,in Modern Dairy Technol. ,Vol.1 ,2 nd edn,(ed. R.K. Robinson) Chapman and Hall ,London ,pp.61-105.
137. VanVliet,T.&Dentener-Kikkert,A.(1982)Neth.MilkDairy J. ,36:261.
138. Walker ,D.A. (1963).J.Dairy Sci. ,46:591.
139. Walstra,P.(1983) Physical chemistry of milk fat globules in Developments in Dairy Chemistry,Vol.2:lipids (ed. P.F.Fox). Applied Science Publishers,London ,pp. 119-158.
140. Walstr,P.and Jenness,R.(1984)Dairy Chemistry and Physics , John Wiley and Sons ,New York.
141. Webb, B. H. and Johnson, A. H. (1965) Fundamentals of dairychemistry, AVI Publishing ,Westport ,CT.
142. Webb,B.H.Johnson,A.H.andAlford,J.A.(1974)Fundamental s of Dairy chemistry,2nd edn,AVI Publishing ,Weastport ,CT.
143. White N.P.;Walter ,H.E. ;Vestal ,J.H. ;Lacroix ,D.E. & Alford ,J.A. (1973) J.Dairy Sci., 56: 1271.
144. Wilbey,R.A.(1994)Production of butter and dairy based spreads ,in Modren Dairy Technology,ol. 2,2nd edn,(ed. R.K. Robinson),Chapman and Hall,London ,pp.107-158.
145. Willart,S. & Sjostrom ,G. (1966) 17th Int. Dairy Cong. A:287.
146. Wit,J.N. (1984) Neth. Milk Dairy J. ,38: 71.
147. Wong,N.P. (1980)Fundamentals of dairy chemistry ,Vol. 1,3rd edn ,AVI Publishing ,Westport,CT.
148. Wooding,F.B.P.(1971)The structure of the milk fat globule membrane.J.Ultrastructure Res. ,37,388-400.
149. Worstoff,H. (1975) Ann. Bull. Int. Dairy Fed. Doc. 86: 156.
150. Xiong,Y.L. ;Aguilera,J.M. & Kinsella , J.E. (1991) J.Food Sci. 56:920.

الفصل الثالث

بروتينات الحليب

بروتينات الحليب milk proteins

محتوى بروتين الحليب: البروتين من المكونات المهمة في الحليب ويختلف مع اختلاف الاجناس ومن جنس لأخر(جدول -52) وهو يوجد بكميات كبيرة نسبيا في الحليب من الاجناس المختلفة مثل القطط، الكلاب والارانب لسد متطلبات نمو عضلات صغارها، حليب الغزال ذو محتوى مرتفع من الدهن والبروتين لتجهيز الطاقة اللازمة لتأقلم الحيوان بدرجة حرارة منخفضة، حليب الانسان يحتوي اقل تركيز من البروتينات واكثر لاكتوز ويحتوي حليب الأبقار الاعتيادي على3,5% بروتين وحوالي 5,3 غم نتروجين\كغم منها حوالي 95% بشكل بروتينات تقدر 32 غم\كغم وحوالي 80% من بروتينات الحليب (26 غم\كغم) المكونة من الكيزينات وبروتينات الحليب تحتوي مجموعة فوسفيت الذي يترسب عند التحميض الى اس هيدروجيني 4,6 وتحصل تغيرات في محتوى البروتين خلال مرحلة الحلب وخاصة خلال الأيام الأولى بعد الولادة واكثر التغيرات تحدث في بروتينات الشرش، الوظيفة الأساسية لبروتينات الحليب هو تجهيز صغار الحيوانات اللبونه بالأحماض الأمينية الأساسية اللازمة لتطوير الأنسجة العضلية والأنسجة الأخرى الحاوية على البروتين مع عدد من البروتينات الفعالة حيويا مثل الكلوبيولينات المناعية والبروتينات المرتبطة بالفيتامين والمعادن والعديد من الهرمونات البروتينية وتختلف صغار الأجناس المختلفة في درجة نضجها لذلك تختلف في احتياجاتها الفسيولوجية والتغذوية وهذه الفروقات تتأثر في محتوى البروتين في حليب الأجناس المختلفة والذي تتراوح من 1- 24% (جدول- 52) ومحتوى البروتينات في الحليب له علاقة مباشرة مع سرعة النمو لصغار الحيوانات وبما ان البروتينات تخلق حيويا في الغدة اللبنية مثل الفا- كيزين، بيتا- كيزين الفالاكتالبيوميسن وبيتالاكتوكلوبيولين يقل محتواها بينما البروتينات الاخرى المكونه من الدم مثل البيومين المصل البقري وبروتينات المناعة الذي يزداد محتواها عند الاصابة بمرض التهاب الضرع مما ينعكس ذلك على البروتين الكلي في الحليب (جدول- 53).

جدول(52) محتوى البروتين (%) في حليب الأجناس المختلفة.

الجنس	كيزين	بروتين شرش	كلي	الجنس	كيزين	بروتين شرش	كلي
أبقار	2.8	0.6	3.4	قرد	1.0	1.0	2.0
أغنام	4.6	0.9	5.5	خنزير غينيا	6.8	1.5	8.1
ماعز	2.5	0.4	2.9	حصان	1.3	1.2	2.5
إنسان	0.4	0.6	1.0	فيل	1.9	3.0	4.9
دب اسود	8.1	5.7	14.5	خنزير	2.8	2.0	4.8
جمل	2.9	1.0	3.8	دب قطبي	7.1	3.8	10.9
قطه	–		11.1	كنغر احمر	2.3	2.3	4.6
أرنب	9.3	4.6	13.9	جاموس	3.0	0.5	3.5

ولم يلاحظ وجود فروقات معنوية في ابقار الهولستاين والجرنسي لمحتوى البروتين الكلي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية الا انه في دراسات اخرى وجدت زيادة معنوية في محتوى البروتين الكلي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية ويحتوي الحليب 0,5% نتروجين وبروتينات الحليب تحتوي حوالي 95% من النتروجين الكلي الموجود في كيزين الحليب والكيزين هو بروتين الحليب الاساسي وهو يشكل 78,5% بالاضافة الى الالبيومين، الكلوبيولين والبروتيوز ببتون في الحليب والذي تشكل % بالاضافة الى البروتينات هناك انزيمات الحليب ذات طبيعة بروتينية أي ان حليب الابقار يحتوي 5,3 غم من النتروجين\كغم أي حوالي 95% بشكل بروتين أي تقريبا 3,2 غم\ كغم وحوالي 80% من بروتين الحليب مكون من الكيزينات caseins أي حوالي (26 غم\ كغم) وهي مجموعة من البروتينات الحاوية فوسفيت والذي تترسب عند التحميض للحليب الى اس هيدروجيني 4,6.

جدول (53) التغير في مكونات البروتينات في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع.

المكونات	الكمية	حليب اعتيادي	حليب مصاب
البروتين	%	3.61	3.56
الكيزين	ملغم \ مل	27.9	22.5
بروتين شرش كلي	ملغم \ مل	8.2-8.7	13.1-19.8
الكيزينات الكلية			
الفا-اس- كيزين	ملغم \ مل	9.5-13.3	3.0-8.5
بيتا – كيزين	ملغم \ مل	5.5-11.5	0.8-6.5
كابا – كيزين	ملغم \ مل	1.6	1.9
بارا – كابا – كيزين	ملغم \ مل	صفر	0.5
بروتينات الشرش			
بيتا لاكتوكلوبيولين	ملغم \ مل	4.0-4.25	2.7-4.3
الفالاكتالبيومين	ملغم \ مل	1.0-3.2	0.6-2.5
البيومين مصل بقري	ملغم \ مل	0.1-0.3	0.7-21.5
البروتينات المناعية	ملغم \ مل	0.3-1.3	2.5-18.3
البروتينات الاخرى			
بروتيوز – ببتون	ملغم \ مل	1.8	9.3
لاكتوفيرين	ملغم \ مل	0.1-0.2	6.2
بروتين غلاف حبيبة الدهن	ملغم \ 200 غم دهن	513.7	408.8

وتوجد جميع الكيزينات في الحليب بشكل حبيبات كيزين[2] والبروتينات المتبقية من الحليب في 4,6 اس هيدروجيني تسمى بروتينات الشرش Whey proteins او بروتينات مصل الحليب milk serum proteins وهي مكونة من الفا لاكتالبيومين، بيتا لاكتوكلوبيولين، البيومين مصل الدم (الابقار)، الكلوبيولينات المناعية وكميات قليلة من الببتيدات المشتقة بواسطة تحلل البروتين مائيا من بعض الكيزينات ويختلف محتوى البروتينات في الحليب من جنس لاخر وهو يختلف من 1,63% في حليب الانسان الى 10,3% في حليب الغزال وحليب الحيوانات الداجنه اقل تباين في النسبة المئوية للبروتين من بين المكونات الاخرى مقارنة الى المواد الصلبة الكلية في الحليب (جدول – 54)وبالرغم من

التباينات المرتفعة في محتوى البروتينات في الاجناس المختلفة الا ان توزيع البروتين الى المواد الصلبة الكلية في الحليب لايبين تباين كبير وهو يتراوح ما بين 26 و29%، مع ان

جدول (54) النسبة المئوية للبروتين في حليب اللبائن المختلفة.

الجنس	في الحليب	في TS	الجنس	في الحليب	في TS
الغزال	10,30	28,06	جاموس صيني	6,04	26,03
كارابو	5,88	27,30	اغنام	5,023	27,11
جاموس مصري	4,16	23,23	لاما	3,90	29
جمل	2,98	24,05	مهر	2,69	24,54
حمار	2,01	18,32	انسان	1,63	12,97
جاموس هندي	3,60	20,88	ابقار	3,58	26,76
ابقار هندية	3,36	-	ماعز	3,52	27,08

حليب الجاموس، الجمال، المهر والانسان تملك نسبة منخفضة نسبيا من البروتينات في موادها الصلبة الكلية ومع ان مستوى البروتينات يكون اكثر ارتفاع في حليب الجاموس 3,6% من ذلك في حليب الابقار 3,36% والمواد الصلبة الكلية في حليب الابقار اكثر بروتين من الجاموس ويتأثر محتوى البروتين في الحليب بعدد من العوامل البيئية، التغذوية، الفسيولوجية والحيوية بعض تلك العوامل يسبب تباين البروتين في الاجناس المختلفة.

أهمية بروتين الحليب: بروتينات الحليب ذات قيمة حيوية عالية لأنها تحتوي كل الأحماض الأمينية الأساسية بكميات ونسب كافية للنمو وإنجاز الوظائف المتعددة للجسم وهي تساعد في بناء وإدامة أنسجة الجسم حيث تعمل كمنظم لحفظ توازن الحامض – القاعدة في الجسم وتساهم في تقلص العضلات وتعمل كأجسام مضادة وذات وظيفة دفاعية للجسم وتتكون بروتينات الحليب من المكونات الذي تترسب بالتحميض للحليب إلى أس هيدروجيني4,6 بدرجة 20م والمكونات الذي تبقى في المحلول تحت تأثير تلك الظروف الذي تسمى بروتينات الشرش وتعتبر الكيزينات 80% من المكونات الرئيسية في الحليب الذي تكون غير متجانسة في طبيعتها وتعتبر مصدر للكالسيوم والفسفور وتعتمد صفات العديد من منتجات الألبان على صفات بروتينات الحليب، إنتاج معظم الاجبان هو تحوير خاص للبروتينات بواسطة الإنزيمات المحللة لها أو الترسيب في نقطة التعادل الكهربائي وهي مهمة فسيولوجيا مثل الكلوبيولينات المناعية واللاكتوفيرين واللاكتوبيروكسيديز والبروتينات

المرتبطة الى الفيتامين، تغذويا ووظيفيا مثل تكوين الهلام اما انزيميا او بواسطة الحامض أو حراريا، قابلية الثبات الحراري، النشاط السطحي مثل الكيزينات ومركزات بروتينات الشرش، الصفات الريهيولوجية، امتصاص الماء.

عدم تجانس بروتينات الحليب: يمكن تقسيم البروتينات الموجودة في الحليب إلى الكيزينات caseins الذي تترسب من الحليب عند التحميض إلى أس هيدروجيني 4,6 بدرجة حرارة حوالي30 م والذي تشكل80% من البروتين الكلي في حليب الأبقار وبروتينات الشرش الذي wheyproteins الذي تبقى ذائبة تحت تلك الظروف والذي يطلق عليها بروتينات المصل serum proteins أو النتروجين غير الكيزيني non-casein nitrogen وتقسم بروتينات الشرش الى كلوبيولينات والبيومينات والذي تنتقل مباشرة من الدم ومن بروتينات الشرش المعروفة حاليا هي بيتا لاكتوكلوبيولينا-β lactoglobulin,β-lg والفا لاكتالبيومينات(lactalbumin α-la و–α وهي برتينات متخصصة في الحليب وتشير الدراسات الذي اجريت على الحليب بأن الكيزين، الالبيومين والكلوبيولين غير متجانسة فأن حليب الابقار يحتوي ست بروتينات هي اربع كيزينات -αs_1 cn ,αs_2-cn ,β-cn, κ-cn βα والذي تمثل تقريبا 15%، 36%، 10% و38% على التوالي من الكيزين الكلي وβ-lg, α-la الذي تمثل تقريبا 20% و40% من بروتينات الشرش الكلية كما توجد هناك بروتينات شرش ثانوية هي البيومين مصل الدم bovine serum albumin, BSA والكلوبيولينات المناعية immunoglobulins,Ig الذي تنتقل من الدم وكل منها يشكل 10% من بروتينات الشرش في حليب الابقار والمتبقي 10% هو نتروجين غير بروتيني nonprotein nitrogen وكميات قليلة جدا من العديد من البروتينات منها 60 انزيم طبيعي وتشير درسات الهجرة في المجال الكهربائي بان النظام البروتيني في الحليب غير متجانس بسبب تعدد الاشكال الوراثي والذي يتضمن استبدال واحد او اكثر من الاحماض الامينية، التباينات في درجة الفسفرة للكابا كيزين، تكوين اصرة ثنائي الكبريتيد الداخلية في الفا–اس –1 – كيزين وكابا كيزين والتحلل المحدود بواسطة البلازمين وخاصة بيتا والفا–اس–1 – كيزين مما تنتج ببيتدات هي كاما كيزين -γ, casein ملتا كيزين λ-casein ووبروتيوز – ببتون، تختلف نسبة الكيزينات إلى بروتينات الشرش بين الأجناس المختلفة الذي تشكل 60:40 في حليب الانسان و50: 50 في حليب المهر بينما في حليب الأبقار، الماعز، الأغنام والجاموس هي 20:80 وهذه الفروقات لها تأثير على المتطلبات التغذوية والفسيولوجية اللازمة لصغار اللبائن وهناك العديد من الفروقات الرئيسية بين الكيزينات وبروتينات الشرش هي:

1. لا تترسب بروتينات الشرش عندما ينظم الأس الهيدروجيني إلى4,6 مقارنة مع الكيزينات وهذه الصفة مهمة عند تحضير الكيزين الصناعي وبعض أنواع الاجبان.
2. إنزيم الكيموسين وبعض إنزيمات البروتينيزاتproteinases المعروفة بالمنفحة تسبب تغيرات في الكيزينات بسبب تخثر بعضها بوجود أيون الكالسيوم بينما لا يطرأ أي تغير على بروتينات الشرش وتستخدم قابلية تخثر الكيزينات بفعل المنفحة في صناعة معظم أنواع الاجبان وكيزينات المنفحة بينما يحصل فقد بروتينات الشرش في الشرش.
3. الكيزينات ثابتة جدا إلى الدرجات الحرارية العالية للمعاملات الحرارية ويمكن تسخين الحليب بدرجة 100م لمدة 24 ساعة في اس هيدروجيني6,7 بدون تخثر إلا أن تسخين الحليب إلى درجة حرارة 140م لمدة 20 دقيقة تسبب العديد من التغيرات في الحليب مثل إنتاج الأحماض العضوية من سكر اللاكتوز مما يخفض ذلك من الأس الهيدروجيني ويحدث تغير في توازن الأملاح الذي تسبب ترسيب الكيزينات بينما تتغير بروتينات الشرش بالحرارة نسبيا الذي تجعل دنترتها كليا عند تسخين الحليب بدرجة 90 م لمدة 10 دقيقة.
4. الكيزينات هي بروتينات فسفوريه تحتوي 0,85% فسفور بينما لا تحتوي بروتينات الشرش على الفسفور ومجاميع الفوسفات مسؤولة عن العديد من الصفات المهمة للكيزين وخاصة قابلية الارتباط مع كميات كبيرة من الكالسيوم مما يجعله مهما من الناحية الغذائية حيث تتم استرة الفوسفات إلى البروتين عن طريق مجموعة الهيدروكسيل في السيرين serine الذي يطلق علية الفوسفيت العضوي وجزء من الفسفور غير العضوي في الحليب يرتبط مع الكيزين بشكل فوسفات الكالسيوم الغروية ويشكل 75% من الفسفور غير العضوي، فوسفات الكيزين مهمه في قابلية الثبات الحراري العالية.
5. الكيزينات منخفضة في محتوى الكبريت0,8% بينما بروتينات الشرش غنية بالكبريت1,7% فالفروقات في محتوى الكبريت اكثر وضوحا بسبب وجود الأحماض الأمينية الكبريتية ويوجد كبريت الكيزين بصورة رئيسية في المثيونين مع تراكيز منخفضة من السستين والسستائين، الكيزينات الأساسية تحتوي مثيونين فقط بينما تحتوي بروتينات الشرش كميات معنوية من السستين والسستائين بالإضافة إلى المثيونين وهذه الأحماض الأمينية مسؤولة عن العديد من التغيرات الذي تحدث في الحليب عند التسخين مثل الطعم المطبوخ، زيادة وقت تخثر الحليب بالمنفحة يسبب تداخل بين بيتا – كلوبيولين وكابا – كيزين.

6. تخلق الكيزينات وبعض بروتينات الشرش وخاصة بيتا – لاكتوكلوبيولينات والفا – لاكتالبيومينات في الغدة اللبنية بينما الأخرى مثل البيومين مصل الدم وكلوبيولينات المناعة مشتقه من الدم.
7. تنتشر بروتينات الشرش في المحلول وهي ذات تركيب بنائي رباعي بسيط بينما يملك الكيزين تركيب بنائي رباعي معقد ويوجد في الحليب بشكل غروي.
8. الكيزينات وبروتينات الشرش غير متجانسة وتتكون من العديد من البروتينات الكيزين فان الحليب يحتوي مجاميع أخرى من البروتينات أو المواد شبه البروتينية مثل البروتيوز – ببتون proteose-peptone,pp والنتروجين غير البروتيني non-protein nitrogen,NPN وعندما يسخن الحليب إلى درجة حرارة 95 م لمدة 10 دقيقة، فأن 80% من المركبات النتروجينية في الشرش تحصل دنترتها والذي ترتبط مع الكيزين عندما الأس الهيدروجيني للحليب المسخن4,6، فأن بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة هي بيتا- لاكتوكلوبيولينات والفا-لاكتالبيومينات بينما لمتبقي يمثل 20% وهو pp الذي يترسب بواسطة 12% من ثلاثي كلورو حامض الخليكtrichloroacetic acid,TCA إلا أن بعض المركبات النتروجينية تبقى ذائبة في12% من TCA والذي تعرف النتروجين غير البروتيني NPN، ويمكن تقسيم المجاميع الأساسية لبروتينات الحليب طبقا لرولاند أو تقسيم إلى بروتينات الحليب الأساسية وبروتينات الحليب الثانوية وتتضمن بروتينات الحليب الرئيسية الكيزينات 78%، بيتا -لاكتوكلوبيولينات 14%، ألفا – لاكتالبيومين3%، البيومين مصل الدم1% والكلوبيولينات المناعية2%.

الصفات الجزيئية لبروتينات الحليب: يمكن توضيح الصفات الاساسية للبروتينات في الحليب في الجدول (54) وهي ان كل بروتينات الحليب ذات وزن جزيئي تقريبا 15-25 كيلو دالتون وكل الكيزينات مفسفرة الا انها تختلف في درجة الفسفرة وتكون مجاميع الفوسفيت مؤسترة بشكل استر احادي من السيرين وان بيتا كيزين هو من بروتينات الحليب الاساسية الذي يحتوي كربوهيدرات وهي كالاكتوز، كالاكتوز امين و N-acetyl neuraminic acid (حامض السياليك) الذي يحدث بشكل سكريات ثلاثية الى عشرة وحدات من السكريات الاحادية ومن ضفر الى اربع سكريات محدودة oligosaccharides المرتبطة الى ببتيد متعدد عن طريق سيرين في الطرف الكربوكسيلي من الجزيئة والتركيب البنائي الاوليلبروتينات الحليب الاساسية والعدد من اسكالها معروف وتملك الكيزينات احماض امينية قطبية وغير قطبية في التسلسل مما تكون روابط محبة وغير محبة للماء مما

يجعل الكيزينات فعالة سطحيا مما تعطي صفة استحلاب جيدة وصفات تكوين الرغوة وتكون الفا-اس -1 - كيزين وبيتا كيزين خالية من السستائيين او السستين بينما الفا -اس -2 وكابا كيزين لا تحتوي روابط ثنائية الكبريت اما بيتا لاكتوكلوبيولين يملك رابطتين من ثنائي الكبريتيد ومجموعة سلفاهيدريل واحدة فقط الذي تكون غير فعاله في البروتين الطبيعي الا انها تكون فعالة عندما تحصل دنترة البروتين وتتفاعل عن طريق تداخلات سلفاهيدريل - ثنائي الكبريتيد مع البروتينات الاخرى وخاصة كابا كيزين ومع تاثيرات رئيسية على العديد من الصفات المهمة للنظام البروتيني في الحليب وخاصة قابلية الثبات الحراري وصفات صناعة الجبن بينما يملك الفا لاكتالبيومين اربع روابط ثنائية الكبريتيد، كل الكيزينات وخاصة بيتا كيزين تحتوي مستوى مرتفع من البرولين الذي يسبب اضطراب التركيب البنائي الفا وبيتا وتكون الكيزينات حساسة الى التحلل المائي proteolysis ويملك الكيزين تراكيب بنائية ثانوية وثلاثية الا ان هناك فروقات في التركيب البنائي بسبب مرونة وحركة الكيزينات كما بروتينات الشرش ذات تركيب بنائي متراص مع مستويات عالية من الحلزونات الف α -helicesا والصفائح بيتا β-sheets والانقلابات بيتا β-turns ففي بيتا لاكتالبيومين، فأن الصفائح بيتا تكون غير متوازية الترتيب وتكون β-barrel clays، الكيزينات هي بروتينات محبة للدهن وهي لا تملك hydrophobicity سطحية عالية بسبب التركيب البنائي المفتوح وفي البروتينات الحبيبية فأن الاحماض الامينية المحبة للدهن تكون في الداخل الا انها تكون للخارج في الكيزينات وبسبب التراكيب المفتوحة فأن الكيزيسنات تكون حساسة الى التحلل المائي مما يجعلها مهمة كمصدر للاحماض الامينية للرضع كما ان وجود الاحماض الامينية المحبة للدهن يجعلها تنتج محللات مرة حتى في الجبن بينما تكون بروتينات الشرش حساسة جدا للتحلل المائي بسبب التركيب البنائي العال وبسبب التراكيب البنائية المفتوحة فأن الكيزينات ثابته حراريا ويمكن تسخين كيزينات الصوديوم الى 140م لمدة ساعة بدون تأثير فيزياوي بينما بروتينات الشرش تعاني من الدنترة الكلية بدرجة 90م لمدة 10 دقيقة وتحت الظروف الايونية في الحليب فأن الفا لاكتالبيومين موجود بشكل جزيئة احادية ذات وزن جزيئي 14-15 كيلودالتون وبيتا لاكتوكلوبيولين موجود بشكل ثنائي الجزيئة مع وزن جزيئي 36 كيلودالتون في اس هيدروجيني من 5,5 - 7,5 وفي قيم اقل من 3,5 أو اكثر من 7,5 فهي توجد بشكل جزيئة احادية بينما في اس هيدروجيني من 3,5 الى 5,5 توجد بشكل جزيئة ثمانية وتوجد الكيزينات بشكل تركيب بنائي معقد يعرف حبيبات الكيزين casein micelles الوظيفة الاساسية للكيزينات هو تجهيز الاحماض الامينية للرضيع وهي ترتبط مع الكالسيوم مما تحمل تركيز عالي من فوسفات الكالسيوم في الحليب غير ذائب،

يرتبط بيتا لاكتوكلوبيولين مع العديد من الجزيئات المحبة للدهن مما تحمي الريتينول كما ترتبط مع الاحماض الدهنية وتحفيز انزيم اللايبيز÷، الفا لاكتالبيومين هو بروتين معدني يرتبط مع ذرة واحدة من الكالسيوم لكل جزيئة في الببتيد اربع من حامض الاسبارتيك وهو بروتين متخصص في تخليق سكر اللاكتوز.

بروتينات الحليب الأساسية

أولا: الكيزينات Caseins: من بروتينات الحليب الرئيسية الذي اكتشف لاول مرة في الحليب عام 1838م من قبل Mulder وقد تمكن Harnmersten عام 1900م من وصف طريقة لتنقية وعزل الكيزينات من الحليب بواسطة الترسيب مع حامض الخليك وهو البروتين الأساسي في حليب الأبقار والذي تترسب من الحليب في اس هيدروجيني من4,4-4,7 وهو ذو طبيعة غير متجانسة من البروتينات حيث تمكن ميلاندر عام1939م من الحصول على ثلاث مكونات مميزة هي ألفا، بيتا وكاما كيزينات مرتبة تنازليا في الحركة بالفصل الكهربائي حيث أن تلك الملاحظات دعمت التقسيم الكيمياوي للكيزين على أساس قابلية الذوبان في اليوريا بطريقة هب واخرون عام1952ومن الصعب تعريف الكيزينات بطريقة تتضمن كل البروتينات الذي تنتمي إلى الصنف بسبب اختلاف قابلية ذوبانها في الكالسيوم في اس هيدروجيني معين لذلك فهي بروتينات فسفورية تترسب من الحليب الخام بواسطة التحميض إلى اس هيدروجيني4,6 بدرجة 20م وكل الكيزين في الحليب موجود بشكل حجيبات الكيزين

توزيع النتروجين في بروتينات الحليب: ويمكن توزيع النتروجين في الحليب الاعتيادي الى نتروجين كيزيني 78,3%، نتروجين لاكتالبيومين 9,1%، نتروجين لاكتوكلوبيولين 3,5%، نتروجين بروتيوز- ببتون 4,1% ونتروجين غير بروتيني 5% بينما وجدت اختلافات في توزيع النتروجين في 3 فصول من السنه (جدول -55) بينما وجد توزيع النتروجين في حليب الجاموس هو 91,28% نتروجين كلي، 72% نتروجين كيزيني، 14% نتروجين البيومين و 5% نتروجين كلوبيولين ومحتويات النتروجين الكلي في كيزينات حليب الابقار والجاموس هو نفسه الا ان كيزين حليب الجاموس اكثر ارتفاع في محتوى الكبريت ويختلف توزيع النتروجين في حليب السلالات المختلفة من الابقار والجاموس (جدول - 56)

جدول (55) توزيع النتروجين في الحليب

الجزء النتروجيني	مدى (ملغم\100 مل)	معدل (ملغم\100 مل)	نتروجين كلي %
نتروجين كلي	770-482	566	100
نتروجين كيزيني	602-349	431	76,2
نتروجين كلوبيولين والبيومين	110-60	76	13,4
نتروجين بروتيوز – ببتون	46-17	28	5
نتروجين غير بروتيني	42-23	31	5,5

جدول (56) توزيع النتروجين (%) في حليب سلالات مختلفة من الابقار والجاموس الهندية.

المكونات	جاموس	ابقار كير	ابقار سندي	ابقار برتيش
نتروجين بروتيني	95,54– 88,8	94,8	92,9	94,5
نتروجين كيزيني	83,51-71,6	76,2	76,0	77,5
نتروجين البيوميني	17,15– 8,25	11,2	11,4	11,3
نتروجين كلوبيولين	8,24-3,9	4,9	2,9	5,5
نتروجين بروتيوز ببتون	-	2,5	2,6	-
نتروجين غير بروتيني	11,2– 4,62	5,2	7,1	5,47

ويحتوي حليب الماعز 0,5 – 0,6% نتروجين موزع بين المواد البروتينية المختلفة والمكونات غير البروتينية وتوزيع النتروجين في بروتينات حليب الماعز هو 0,516 – 0,679% نتروجين كلي، 0,474 – 0,634% نتروجين بروتيني، 0,364-0,495 % نتروجين كيزيني، 0,067 – 0,11% نتروجين بروتين شرش، 0,068% نتروجين لاكتالبيومين، 0,044% نتروجين كلوبيولين و 0,035 – 0,069% نتروجين غير بروتيني.

وجود الكيزين في الحليب: يوجد في شكل غروي مكون من الفا، بيتا وكاما مع ايونات ثنائية الشحنه الموجبة لتكوين حبيبات ثابته المثبته بواسطة كابا كيزين والذي يتاثر بواسطة انزيم الرنين مما يكون خثرة.

عدم تجانس الكيزينات Heterogeneity: الكيزينات هي بروتينات غير متجانسة وهذه الاجزاء يمكن تميزها بواسطة الاختلافات في محتواها من الفسفور وهي تتكون من ثلاث أقسام حسب الانخفاض في قابلية حركتها في المجال الكهربائي وهي ألفا α، بيتا β وكاما γ كيزينات والذي تشكل 75,22 و3% من الكيزين الكلي على التوالي او وجود الفا- اس، بيتا وكابا كيزينات وقد لاحظ وجود بيتا كيزين A,B, ان ألفا – كيزين يتكون من اثنين من البروتينات احدهما يترسب في تركيز منخفض من أيون الكالسيوم هو α_s-casein أي أن s تعني حساس للكالسيوم بينما الاخر لا يكون حساس لأيون الكالسيوم هو κ-casein وجد بأن α_s-casein يتكون من اثنين من الكيزينات هما α_{s2}-cn ,α_{s1}-cn ويحتوي كيزين حليب الأبقار على أربع منتجات جينية مميزة هي αs_1-cn,αs_2-cn,β-cn,κ-cn الذي تشكل 12,35,10,37% من الكيزين على التوالي ويختلف التركيب الكيمياوي للكيزينات الفردية باختلاف الطرق المستخدمة (جدول –57) وتحصل تغيرات في مكونات الكيزينات في بعض السلالات (جدول –58) حيث يكون حليب الهولستاين مرتفع في كاما– كيزين ومنخفض في محتوي بيتا كيزين مقارنة مع السلالات الاخرى مثل الايرشير، البرون سوس، الجرسي والجرنسي بينما حليب الايرشير منخفض في كاما كيزين ومرتفع في بيتا كيزين ونسبة بيتا كيزين اكثر ارتفاع والفا كيزين اكثر انخفاض في الابقار والجاموس الهندي من حليب الابقار وحليب الجاموس يملك مستوى متماثل من الفا كيزين، هناك تباينات في مكونات الكيزين مع تقدم مرحلة الحلب (جدول –59) بعد الولادة فان الفا كيزين يكون مرتفع ثم يستقر بعد بضع ايام بينما يكون بيتا منخفض ويزداد الى الضعف خلال فترة الحلب.

جدول (57) التباين في التركيب الكيمياوي للمكونات الرئيسية في كيزين الابقار.

الجزء	% من الكيزين الكلي	الجزء	% من الكيزين الكلي
الفا – كيزين	77-44,5	كابا – كيزين	26-11
الفا –اس- كيزين	60-49	كاما – كيزين	8-3
الفا –اس –1- كيزين	35	بيتا – كيزين	52-19
الفا –اس–2- كيزين	10		

جدول(58) الفروقات في محتوى الكيزين (غم \100 مل) بين السلالات المختلفة

السلالة	الكلي	الفا كيزين	بيتا كيزين	كاما كيزين
ايرشير	2,64	1,71	0,85	0,08
برون سوس	2,78	1,83	0,84	0,11
جرنسي	2,88	1,92	0,82	0,20
هولستاين	2,38	1,58	0,60	0,29
جرسي	2,72	1,83	0,76	0,13

التركيب الكيمياوي الاولي: تم تحليل الكربون، الهيدروجين، النتروجين والكبريت للكيزين المفصول من الحليب حيث كان الكربون من 52,62 – 54%، الهيدروجين من 6,76 – 7,13% ، النتروجين15,51 – 15,91%، الكبريت من 0,72 – 0,83% والفسفور من 0,71 – 0,88% ولايجاد محتوى البروتين لابد من ضرب قيمة النتروجين في العامل 6,25 وهو ناتج عن تقسيم 100\16 ويستعمل العامل 6,38 لتقدير قيمة النتروجين في منتجات الالبان لان معدل قيمة النتروجين هي 15,67 وليست 16ويرتبط الفسفور والكربوهيدرات مثل حامض السياليك، الهكسوزات والهكسوزامين مع البروتينات ويحتوي الفا كيزين اكثر فسفور وكاما كيزين اكثر كبريت مقارنة مع مكونات الكيزين الاخرى (حدول –60).

جدول (59) التغيرات خلال مرحلة الحلب(ايام) في مكونات الكيزين (%)

السلالة	الكيزين	0	30	100	200	300	330
جرنسي	الفا كيزين	73	65	67	67	69	70
	بيتا كيزين	19	30	30	30	27	29
	كاما كيزين	8	5	3	3	4	3
هولستاين	الفا كيزين	78	68	67	67	66	67
	بيتا كيزين	14	27	27	26	26	20
	كاما كيزين	8	5	6	7	8	13

جدول (60) محتويات النتروجين، الفسفور والكبريت(غم \100 غم) في مكونات الكيزين

الكيزين	نتروجين	فسفور	كبريت
كيزين كلي	15,63	0,86	0,80
الفا كيزين	15,53	0,99	0,72
بيتا كيزين	15,33	0,61	0,86
كاما كيزين	15,40	0,11	1,03

التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية: يعد من المكونات الاساسية للتعرف على البروتينات المختلفة من الناحية الحيوية حيث يملك الكيزين ومكوناته تركيز مرتفع من حامض الكلوتاميك عندما يقارن مع الاحماض الامينية الاخرى بينما يوجد البرولين، حامض الاسبارتيك، الليوسين، اللايسين والفالين على مستويات مرتفعة نسبيا في الكيزين ويعد الكيزين من المصادر الجيدة للاحماض الامينية الاساسية (جدول –61) بينما يكون كيزين حليب الجاموس فقير في الارجنين، اللايسين، الثريونين والفالين مقارنة مع كيزين حليب الابقار عندما تحلل تحت نفس الظروف وكيزين حليب الماعز اقل ارجنين، ايزوليوسين وفالين عندما يقارن مع كيزين حليب الابقار الا انه غني في الهستدين والبرولين (جدول – 62).

جدول (61) التركيب الكيمياوي% للاحماض الامينية في كيزين حليب الابقار

الحامض الاميني	كيزين كلي	الفا كيزين	بيتا كيزين	كاما كيزين
الانين	3	3.7	1.7	2.3
ارجنين	4,1	4,3	3,4	1,9
حامض الاسبارتيك	7,1	8,4	4,9	4
السستين	0,34	0,43	0,1	صفر
السستائين	صفر	صفر	صفر	صفر
الكلايسين	2,7	2,8	2,4	1,5
حامض الكلوتاميك	22,4	22,5	23,2	22,9
الهستدين	3,1	2,9	3,1	3,7
الايزوليوسين	6,1	6,4	5,5	4,4
الليوسين	9,1	7,9	11,6	12

الحامض الاميني	كيزين كلي	الفا كيزين	بيتا كيزين	كاما كيزين
اللايسين	8,2	8,9	6,5	6,2
المثيونين	2,8	2,5	3,4	4,1
الفنيل الانين	5	4,6	5,8	5,8
البرولين	11,3	8,3	16	17
السيرين	6,3	6,3	6,8	5,5
الثريونين	4,9	4,9	5,1	4,4
التربتوفين	1,7	2,3	0,83	1,2
التايروسين	6,3	8,1	3,2	3,7
الفالين	7,2	6,3	10,2	10,5

جدول (62) التركيب الكيمياوي (غم\100غم) للكيزينات من حليب الجاموس والماعز

الحامض الاميني	جاموس	ماعز
الانين	2,37	3,6
ارجنين	2,78	2,1
حامض الاسبارتيك	27,28	7,4
السستين	صفر	صفر
السستائين	صفر	صفر
الكلايسين	8,85	2,1
حامض الكلوتاميك	صفر	20,3
الهستدين	1,62	5
الايزوليوسين	13,26	4,3
الليوسين	-	9,1
اللايسين	7,56	3,5
المثيونين	2,01	6
الفنيل الانين	4,46	14,6
البرولين	-	
السيرين	-	5,2
الثريونين	3,74	5,7
التربتوفين	4,21	4,8
التايروسين	1,45	1,3
الفالين	5,58	5,7

الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني: يعد الحامض الاميني الارجنين واللايسين من الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني من الكيزين الكلي، الفا كيزين، بيتا كيزين وكاما كيزين في حليب الابقار والجاموس ويوجد ارجنين فقط في الفا –اس كيزين بينما يوجد التربتوفين في الطرف الكربوكسيلي من الفا اس-1 و2 – كيزين.

حامض السياليك والهكسوزات الاخرى: الكيزين هو بروتين سكري والذي يحتوي حامض السياليك N-acetyl neuraminic acid,NANA وتحتوي الغدة اللبنية للفار على سكر ثلاثي يملك حامض السياليك مرتبط مع اللاكتوز يسمى neuramninc-lactose كما تمكن بعض الباحثين من عزل جزئ يحتوي حامض السياليك مكون من o-acetyllataminic acidولاكتوز من لبأ الابقار وهذا السكر الثلاثي حساس الى انزيم فايروس الانفلونزا ويتشقق الى حامض السياليك واللاكتوز فالانزيم له القدرة ان يشقق الرابطة الكلايكوسيدية بين مجموعة الكيتو في حامض السياليك الى دي – كالاكتوز او دي – كالاكتوز امين زالسكريات الاخرى بواسطة Neuraminidase ويحتوي الكيزين على حامض السياليك (جدول –63) حيث يفقد الكيزين الكلي حامض السياليك عند الغسل الكحولي ويفقد الكيزين الكلي حامض

جدول (63) محتوى حامض السياليك في الكيزين ومكوناته

الكيزين	حامض السياليك ملغم \ غم	الكيزين	حامض السياليك (ملغم \ غم)
كيزين كلي	3,84	الفا كيزين	4,10
كيزين مغسول بالكحول	3,53	بيتا كيزين	1,36
α-caseion A	22,2	كاما كيزين	0,82

السياليك بسبب الغسل بالكحول ويحتوي الفا كيزين مستوى مرتفع من حامض السياليك ويحتوي α-caseion A تركيز مرتفع من حامض السياليك ويستعمل حامض السياليك كدليل للكابا كيزين في الحليب ويمكن قياس كابا كيزين في الحليب الفرز باستعمال حامض السياليك كدليل، اضافة اللاكتوز، الكلوكوز او الكالاكتوز الى NANA تسبب تحويل في اقصى امتصاص من 549 الى 521 ملي ميكرون، محتوى حامض السياليك في كيزين الماعز اقل من ذلك في حليب الابقار ومحتوى حامض السياليك من حليب الاجاموس اقل 3,4 ملغم\غم من ذلك في حليب الابقار 5,3 ملغم\غم ويزداد محتوى حامض

السياليك مع انخفاض حجم الجزيئات وتوجد الكربوهيدرات في الكيزين بشكل خليط وليس بشكل منفرد (جدول –64).

جدول (64) محتويات الكربوهيدرات في الكيزين الكلي ومكوناته(ملغم\غم).

الكيزين	كالاكتوز	كلوكوز	مانوز	هكسوزامين
كيزين كلي	1,85	1,11	0,53	2,94
الفا كيزين	0,74	–	0,47	2,11
بيتا كيزين	0,51	–	–	1,10
كاما كيزين	0,47	–	–	2,48

ذوبان الكيزينات بواسطة الهجرة الكهربائية: الفصل بواسطة الهجرة في المجال الكهربائي باستعمال هلام النشأ الحاوي 7 مولار يوريا لاذابة الكيزين الى حوالي 20 شريط الا ان اثنان منها اساسية هي الفا – اس – 1 وبيتا كيزينات، اليوريا تسبب تفكك الاواصر المحبة للدهن الا ان استعمال الهجرة في مجال كهربائي باستعمال هلام الاكريلامايد متعدد يحتوي يوريا او كبريتات صوديوم دوديسيلSDS يحصل ذوبان ضعيف لكابا كيزين بسبب وجود اواصر ثنائية الكبريتيد.

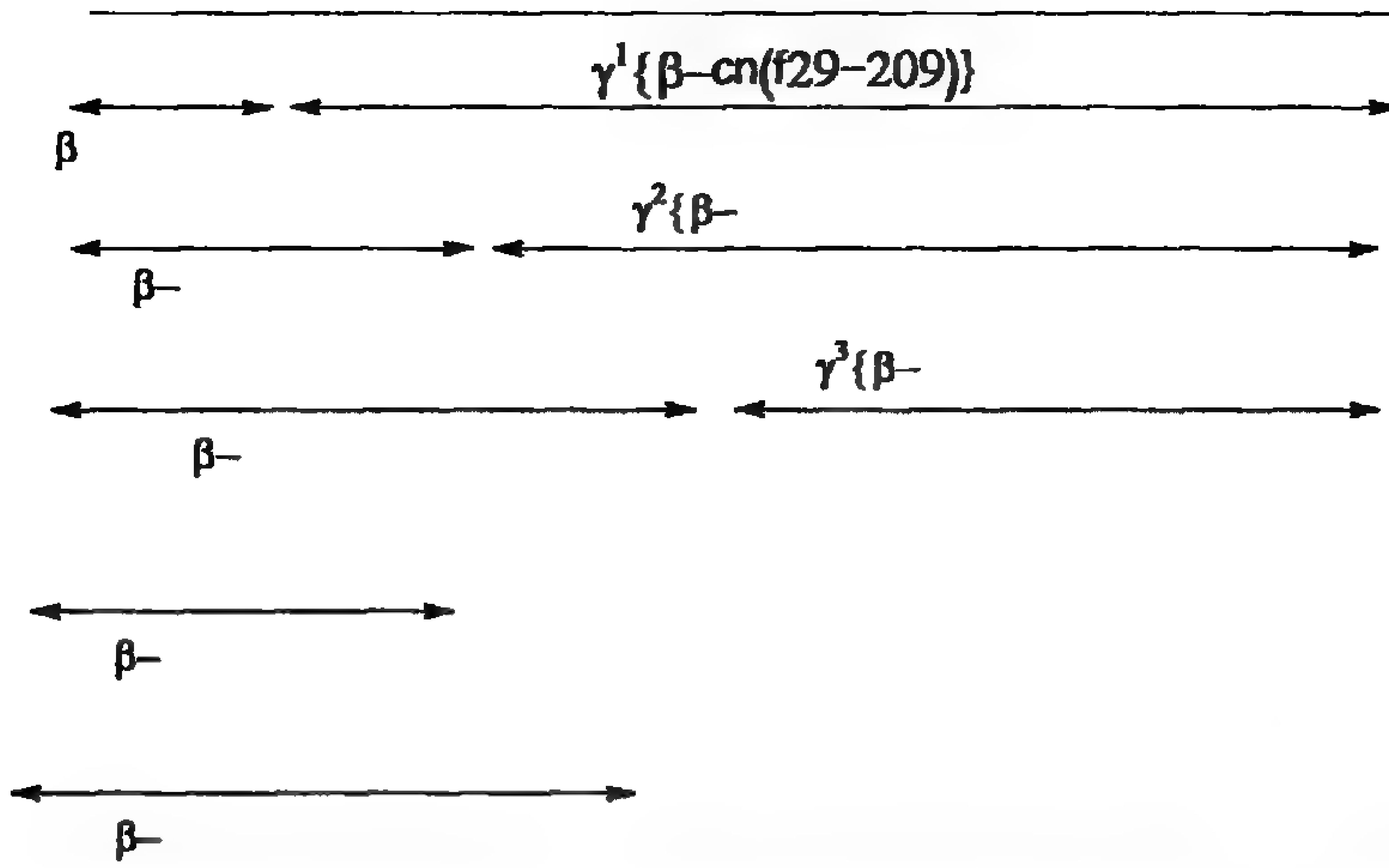
عدم التجانس الدقيق في الكيزينات microheterogeneity: هناك تباين بين الكيزينات الأربعة الفا –اس –1، الفا –اس –2، بيتا وكابا كيزينات للأسباب التالية:

1. **التباين في درجة الفسفرة:** كل الكيزينات الأربعة تكون مفسفرة ويشار إلى عدد مجاميع الفوسفيت في الكيزين هو α_{s1}-cn-9p ,α_{s2}-cn-8p (جدول–65).
2. **اصرة ثنائية الكبريتيد disulphide:** الكيزينات الأساسية β-cn, α_{s1}-cn لا تحتوي السستين والسستائين إلا أن الكيزينات الثانوية α_{s2}-cn, κ-cn يحتوي كل منهما اثنان من السستائين لكل مول الذي توجد بشكل اصرة S-S داخلية وتحت الظروف غير المختزلة فأن توجدα_{s2}-cn بشكل جزيئه ثنائية مرتبطة بواسطة S-S الذي تعرف α_{s5}-cn بينما κ-cn يوجد بشكل سلاسل من الجزيئات المرتبطة بواسطة روابط s-s الذي تتراوح من ثنائية الجريئة إلى عشر جزيئات.

جدول(65) عدد مجاميع الفوسفيت في الكيزينات.

الكيزين	عدد مجاميع الفوسفيت
α_{s1}-cn	8 ,9
α_{s2}-cn	13,12 ,11 ,10
β-cn	4 ,5
κ-cn	3,2 ,1

3. **تحلل الكيزينات الأولية بواسطة البلازمين:** كاما – كيزين غير متجانس ويحتوي على الأقل أربع بروتينات مميزة هي γ وهو الكيزين الحساس للحرارة، TS-cn الذي يذوب في البرودة ويترسب بدرجة اكثر من 20 م ثم R-cn و S-cn البروتينات الاربعة توجد في الطرف الكربوكسيلي لبيتا- كيزين ويمكن ملاحظة كاما- كيزينات في الشكل (20) والجدول(66)، كاما- كيزينات المنتجة من بيتا- كيزين بواسطة تحلله مائيا بواسطة البلازمين او ما يسمى proteinase الطبيعي في الحليب، أجزاء الطرف النتروجيني هي مكونات أساسية من البروتيوز- ببتون وهي-pp5[β-cn(f1-105/107),pp8 slow[β-cn(29-105/107),pp8-fast[β-cn(f1-28) وهي تمثل حوالي فقط 3% من الكيزين الكلي وقد يصل إلى 10% في نهاية مرحلة الحلب والإصابة بمرض التهاب الضرع وبسبب ارتفاع نقطة التعادل لها فانه يحصل فقد بعضها عند الترسيب في نقطة التعادل، α_{s2}-cn حساس للبلازمين ويحصل تحلل ثم انية أواصر ببتيدية لتكوين 14 ببتيد ويعمل البلازمين على تحلل α_{s2}-cn في الحليب الا ان الببتيدات المتكونه لايمكن التعرف عليها الا ان بعضها يتضمن الروتيوز- ببتون ويحصل تحلل α_{s1}-cn اقل من α_{s2}-cn , β-cn وتحلل α_{s1}-cn يعطي λ (لمتا) كيزين.



الشكل (20) المنتجات الأساسية المنتجة من بيتا – كيزين بواسطة البلازمين.

جدول(66) الأسماء القديمة والمقترحة لكاما – كيزين.

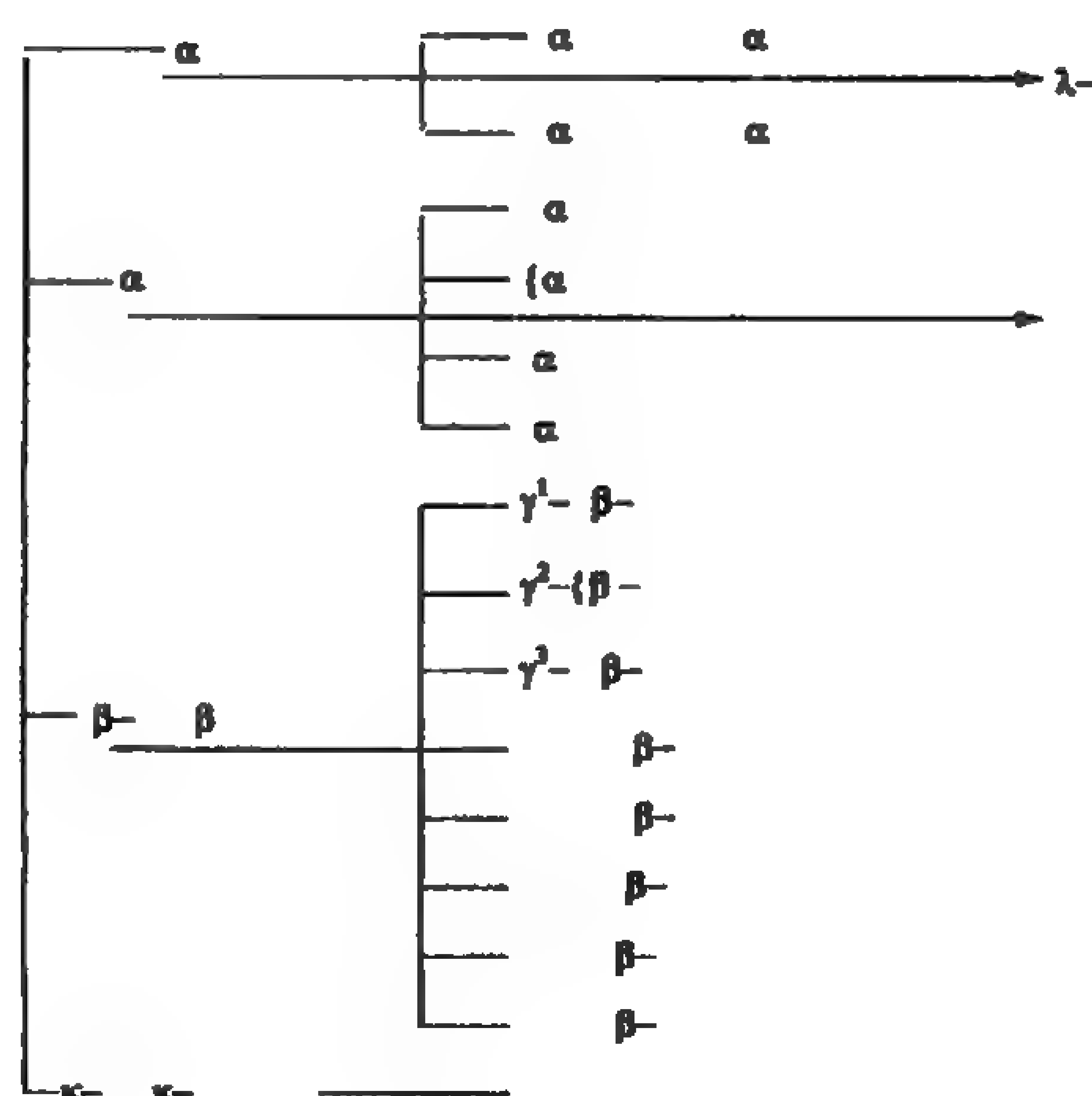
التسمية الموصى بها	الاسم التجاري	الاسم القديم
$B\text{-cn}A^1,A^2,A^3,\beta(f29\text{-}209)$	$\gamma\text{-}A^1,\ \gamma^1\text{-}A^2,\gamma^1\text{-}A^3,\gamma^1\text{-}B$	γ
$B\text{-cn}A^2,(f106\text{-}209)$	$\gamma^2\text{-}A^2$	$TS\text{-}A^2$
B-cnB,(f106-209)	$\gamma^2\text{–}B$	S
$B\text{-cn}A^2,(108\text{-}209)$	$\gamma^3\text{-}A$	R
B-cnB(f108-209)	$\gamma^3\text{-}B$	TS-B

4. **التباين في درجة اضافة الكربوهيدرات:** كابا- كيزين هو بروتين الحليب الاساسي الذي يحتوي كربوهيدرات ويختلف محتوى الكربوهيدرات مما يعطي10 أشكال من كابا – كيزين.
5. **تعدد الأشكال الوراثيةgenetic polymorphism:** هناك وجود شكلين وراثية معروفة من بيتالاكتوكلوبيولين واربعة اشكال وراثية من الفا-أس –1- كيزين واربعة اشكال وراثية من الفا –اس –2- كيزين وثمانية اشـــكال من بيتا كيزين وشكلان من كابا كيزين وستة اشكال من بيتالاكتوكلوبيولين من بروتينات الشرش وخاصة بيتا- لاكتوكلوبيولينات موجودة في شكلين هماB, A الذي تختلف عن بعضها البعض الآخر بواسطة بضع أحماض أمينية مما يشار للحليب AA, BB, AB وهو ما يطلق عليه تعدد الاشكال الذي يحدث في كل بروتينات الحليب وهناك حوالي30 جنس من بيتا

لاكتوكلوبيولين والحليب من الحيوانات الفردية يحتوي β-lgA or B أو كلاهما والذي تختلف على أساس الشحنه فالأشكال الوراثية للكيزين α_{s1}-cn هي α_{s1}-cn-8p α_{s1}-cnB-8p, α_{s1}-cnB-9p.

تسمية الكيزينات: التسمية الموصى بها هي α_{s1}-canA-8p حيث أن α_{s1}-cn هو الناتج الجيني وان A هو الشكل الوراثي وان 8p هو عدد مجاميع الفوسفيت، الحركة في المجال الكهربائي المثبتة تعطى بين قوسين مثل α_{s2}-cn-12p(1.00)، عدم التجانس والتسمية للكيزينات في حليب الأبقار مبينه في الشكل(21).

عائلة الكيزينات Casein Family: العوائل الأساسية للكيزينات في الحليب هي α_{s1}-cn,α_{s2}-cn، بيتا- كيزين وكاما- كيزين حيث أن α_{s1}-cn هو خليط من α_{s1}, α_{so} الذي تملك سلسلة ببتيدية متعددة مع 8 أو 9 مجاميع فوسفيت على التوالي بينما α_{s2}-cn فهو خليط من أربعة كيزينات هي α_{s3}, α_{s4}, α_{s6}, α_{s2} مع سلسلة ببتيدية متعددة إلا أن تحتوي 10,11,12,13 مجاميع فوسفيت على التوالي في حين بيتا- كيزين وكابا- كيزين تختلف في محتوى الفسفور فهي1,5 مجموعة فوسفيت على التوالي وكاما- كيزين تمثل أجزاء من بيتا- كيزين المتحلله بفعل البلازمين وهي كاما-1، كاما-2 وكاما-3.



الشكل (21) عدم تجانس كيزين الأبقار.

α_s**-caseins**: يملك 199 حامض أميني حيث تتوزع الأحماض الأمينية الحامضية والقاعدية بصورة غير منتظمة على طول السلسلة وعدد كبير منها يكون غير محب للماء، هناك تسلسلين تتكون من 15 حامض أميني في السلسلة الببتيدية المتعددة تملك 10 أحماض أمينية معروفة وتتألف من نوع من السلاسل الببتيدية المتعددة هي α_{s1}-cn والذي يتضمن α_{s0}, α_{s1} كيزينات بينما الآخر هو α_{s2}-cn ويتألف من α_{s4}, α_{s6}, α_{s3},α_{s2}, وهو المسؤول عن قوام الجبن وأشكاله الوراثية مسؤولة عن الطعم المر في الجبن لان الببتيدات المرة تحتوي نسبة عالية من الأحماض الأمينية غير المحبة للماء في الجهة الكربوكسيلية من التسلسل للأحماض الأمينية في ألفا- اس- كيزين ويتولد الببتيد المر من الأحماض الأمينية من 32 -43 في ألفا - اس- كيزين وهو التسلسل التالي:

Phe-Phe-Val-Ala-Pro-Phe-Pro-Glu-Val-Phe-Gly-Lys-Phe-Tyr
|
Phe-Leu-Glu-Pro

وكذلك الأحماض الأمينية في التسلسل من 145 إلى 150 من ألفا – اس هي Phe-Tyr-Pro-Glu-Leu-Phe بينما الببتيد الثالث هو

Glu-Val-Leu-Asn-Asn-Glu-Asn-Leu-Leu-Ala-Pro-Phe
|
Pro-Gly-Phe-Val-Glu

α_{so}**-cn**: يملك سلسلة ببتيدية مماثلة إلى α_{s1} إلا انه يختلف عنه وعن بيتا- كيزين في الحامض الاميني السيرين في الموقع 41 الذي يحتوي مجموعة فوسفيت إضافية حيث يوجد فية موقعين للفوسفيت قريبة من الطرف النتروجيني في السلسلة الببتيدية المتعددة وإضافة الفسفور الى هذا الطرف تكون بطيئة وهو يعود الى عائلة α_{s1}-cn وهو يملك نفس سلسلة α_{s1}-cn المؤلفة من 199حامض اميني.

α_{s1}**-cn**: وهو المركب الرئيسي من عائلة α_{s1}-cn الذي يتالف من 199 حامض أميني في حليب الأبقار الذي يوجد بشكل سلسلة منفردة يملك شحنات عالية منطقة متحللة بين الأحماض الأمينية في الموقع41 و80 الذي يحتوي8 مجاميع فوسفيت ترتبط مع السيرين وثلاث مناطق محبة للدهن من1-4 ، 90-110، 130-199مع منطقة قطبية مشحونة من45-89 وجود البرولين مسؤول عن المناطق المحبة للدهن وتحلل α_{s1}-cn يعطي λكيزين، التداخلات بين المجاميع المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في ارتباط α_{s1}-cn

ومجاميع الفوسفيت ترتبط مع الحامض الأميني السيرين، سبع منها موجودة في الطرف الكربوكسيلي مرتبطة في التسلسل من43-80 ويملك الطرف الأميني (النتروجيني) 12 حامض أميني كربو كسيلي وسبع مجاميع فوسفيت ومرتفع في محتوى البرولين مما يؤثر على التركيب البنائي الأولى الحلزوني وتركيب بيتا ، الصفة المحبة للدهن المرتفعة تقع ما بين100-199 الذي تكون مسؤولة عن الارتباط الذاتي للجزيئة وهناك وجود خمسة أشكال وراثية هي A,B,C,D.E إلا أن الشكل بيتا هو الأكثر شيوعا وتختلف الأشكال الوراثية في محتوى الفسفور، الشكل D نادر الحدوث ويملك مجموعة فوسفيت إضافية ترتبط مع Thr بينما الشكل A يملك تركيب مشابه إلى B ماعدا تسلسل الأحماض الأمينية من14-26 المفقودة، تركيب α_{s1} الذي يختلف كليا عن الكيزينات الأخرى ماعدا التسلسل من63-70 (Glu-Serp-Ile-Serp-Serp-Glu-Glu-) وتشكل عائلةα_{s1}-cn حوالي38,5% من الكيزين الكلي، التركيب الكيمياوي للأحماض الأمينية في الكيزين α_{s1}-cn مبين في الجدول (67) ويمكن بيان موقع وطبيعة الاختلافات بين الأشكال الوراثية المختلفة في α_{s1}-cn (جدول –68)، A_{s1}-cn اقل حساسية تجاه proteinase من بيتا – كيزين كما يكون اكثر حساسية للتحلل المائي بواسطة المنفحة بدرجة الحرارة العالية، فأن proteinase يسبب تحرير طعم مر من α_{s1}-cn في التسلسلات 14-17,17-21,21-23، 23-34، 26-33، 99-101، 145-150، أن طبيعة وموقع الاختلافات بين الأشكال الوراثية هي الشكل C الذي يملك Gly بدلا من Gln في الموقع192 والشكل D يملك Thrp بدلا من Ala في الموقع53 والشكل A لا يحتوي الببتيد من14-26 وهناك ثلاث مناطق محبة للدهن تتضمن الأحماض الأمينية في التسلسلات بين1-44,90-113، 132-199ومنطقة حساسة لا يونات الكالسيوم في التسلسل من41-80 الذي تحتوي مجاميع من Serp ويختلف الشكل α_{s1}-cnD عن α_{s1}-cnB في استبدال Ser بواسطة pro والشكل D αs_1-cn يملك Thrp بدلا من Ala في الموقع53 (جدول- 69)

جدول(67) تركيب الأحماض الأمينية في البروتينات الرئيسية الذي تحدث في حليب الماشية الأوروبية

ACID	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Asp	7	4	4	4	4	2	2	11	9
Asn	8	14	7	5	3	1	1	5	12
Thr	5	15	14	9	8	4	4	8	7
Ser	8	6	12	11	10	7	7	7	7

Serp	8	11	1	5	1	0	0	0	0
Glu	24	25	12	18	11	4	4	16	8
Gln	15	15	14	21	21	11	11	9	5
Pro	17	10	20	35	34	21	21	8	2
Gly	9	2	2	5	4	2	2	3	6
Ala	9	8	15	5	5	2	2	14	3
½Cys	0	2	2	0	0	0	0	5	8
Val	11	14	11	19	17	10	10	10	6
Met	5	4	2	6	6	4	4	4	1
Ile	11	11	13	10	7	3	3	10	8
Leu	17	13	8	22	19	14	14	22	13
Tyr	10	12	9	4	4	3	3	4	4
Phe	8	6	4	9	9	5	5	4	4
Trp	2	2	1	1	1	1	1	2	4
Lys	14	24	9	11	10	4	3	15	12
His	5	3	3	5	5	4	3	2	3
Arg	6	6	5	4	2	2	2	3	1
PyrGlu	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Total	199	207	169	209	181	104	102	162	123
Mol.wt	23612	25228	19005	23980	20520	11822	11557	18362	14174

1 = α_{s1}-cnB 2 = α_{s1}-cnA 3 = cnB 4 = β-cnA^2 5 = γ^1-cnA^2 6 = γ^2cnA^2 7 = γ^3-can 8 = β-LgA 9 = αLaB

جدول(68) موقع وطبيعة الاختلافات بين الأشكال الوراثية المختلفة.

موقع AA	الشكل A	الشكل B	الشكل C	الشكل D
14-26	لا يوجد	يوجد	يوجد	يوجد
53	Ala	Ala	Ala	Thrp
192	Glu	Glu	Gly	Glu

α_{s2}-cn: يتكون من209حامض أميني وذات وزن جزيئي25235 وهو المكون الأساسي من عائلة α_{s2}-cn وهو مركب ثانوي في كيزين حليب الأبقار وهو خليط من أربع بروتينات هي α_{s6}-cn,α_{s4}-cn,α_{s3}-cn,α_{s2}-cn مع سلسلة ببتيدية متعددة تحتوي10، 11، 12، 13مجاميع فوسفيت على التوالي ومحتواه من10-11% من الكيزين الكلي في حليب الأبقار وحليب الجاموس يحتوي اثنان من α_{s2}-cn الذي تحتوي 10، 11مجموعة فوسفيت وتوجد بتركيز مرتفع في حليب الماعز مقارنة الى α_{s1}-cn وترتبط مجاميع الفوسفيت الى السيرين الذي يكون اكثر الكيزينات محب للماء ويملك مجاميع مشحونه في المواقع من 8- 16، 56-61 ، 129-133ومجموعة قوية في الطرف الكربوكسيلي غير محبة للماء في المواقع من 160-207 ثم مجموعة خفيفة غير محبه للماء في المواقع 90-

120، التركيب الكيمياوي للأحماض الأمينية مبينه في الجدول(67) ويملك أربعة أشكال وراثيـة هي D,C,B,A

جدول (69) موقع استبدال الأحماض الأمينية في الأشكال الوراثية لبروتينات الحليب.

المواقع: 192	59	53	14 – 26	الشكل	البروتين
			Delete	A	α-s1-cn
Glu	Gln	Ala		B	
Gly				C	
			Thrp	D	
Gly	Lys			E	

122	106	67	37	36	35	18	الشكل	البروتين
Ser	His	His	Glu	Glu	Serp		A^1	B-cn
Ser	His	Pro	Glu	Glu	SerP		A^2	
Ser	Gln	Pro	Pro	Glu	Serp		A^3	
Arg	His	His	His	Glu	Serp		B	
Ser	His	His	His	Glu	Ser		C	
						Lys	D	
Ser	His	Pro	Pro	Lys	Serp		E	

148	136	الشكل	البروتين
Asp	Thr	A	K-cn
Ala	Ile	B	

	الشكل	البروتين
Glu	A	A-La
Arg	B	

158	130	129	118	78	64	59	50	45	الشكل	البروتين
			Val		Asp	Gln		Glu	A	B-Lg
Glu	Asp	Asp	Ala	Ile	Gly	Gln	Pro	Glu	B	
			Ala		Gly	His		Glu	C	
						Gln		Gln	D	
Gly	Tyr	Tyr					Ser		E	
			Val		Asp	Gln			Dr	

(الشكل –22)، تختلف الأشكال الوراثية بعضها عن البعض الآخر في محتواها من الفسفور، الكيزين α_{s2}-cn هو جزيئة ثنائية مكونه من α_{s4}-cn,α_{s3}-cn الذي ترتبط مع بعضها البعض الآخر بواسطة رابطة S–S، الشكل الوراثي α_{s2}-cnD يشبه الشكل الوراثي α_{s1}-can الذي يفتقد تسعة أحماض أمينية والذي تكون أحد المواقع الثلاثة التالية وهي50–58,51–59، 52–60.α_{s2}-cn يشبه كابا– كيزين ولا يشبه α_{s1}-cn وهو

يشبه كابا – كيزين لأنه يحتوي مجموعة من أحماض السستائيين ويشبه α_{s1}-cn لانه يكون غير ذائب بوجود أيون الكالسيوم، الشكل الوراثي الأكثر شيوعا هو A الذي يملك التركيب الأولى مع اختلافات في مواقع مجاميع الفوسفيت (الشكل –22) ويحتوي الشكل A على 11 مجموعة فوسفيت مرتبطة مع السيرين ومجاميع الفوسفيت تقع في الطرف النتروجيني من السلسلة الببتيدية وتسلسل الطرف النتروجيني من1-68 والطرف الوسطي بين90-120 والطرف الكربوكسيلي من 160-207فالطرف الوسطي محب للدهن فالشكل D ناتج عن حذف في تسلسل الأحماض الأمينية في الموقع50-51,58-59 ، 52-60 أي أن الحذف يزيل ثلاث مجاميع فوسفيت مما تجعل تركيبه يختلف عن الشكل a، إمكانية استبدال الكلايسين للسيرين المفسفر(جدول –69).

بيتا – كيزين **β-casein**: يوجد في كل أنواع الحليب ويتكون من209 حامض أميني مع 5 مجاميع فوسفيت الذي ترتبط مع السيرين والذي يكون خالي من روابط S- S، الطرف الكربوكسيلي من السلسلة الببتيدية مسؤول عن الطعم المر، قوة ارتباط بيتا – كيزين قوية بوجود أو عدم وجود الكالسيوم الايوني، فقد 20حامض أميني

H-Lys-Asn-Thr-Met-Glu-His-Val-Serp-Serp-Serp-Glu-Glu-
Ser-Ile-Ile-Serp-Gln-Glu-Thr-Tyr-Lys-Gln-Glu-Lys-Asn-Met-
Ala-IleAsn-Pro-Ser-Lys-Glu-Asn-Leu-Cys-Ser-Thr-Phe-Cys-
Lys-Glu-Val-Val-Arg-Asn-Ala-Asn-Glu-Glu-Glu-Tyr-Ser-Ile-
Gly-Serp-Serp-Serp-Glu-Glu-Serp-Ala-Glu-Val-Ala-Thr-Glu-
Glu-Val-Lys-Ile-Thr-Val-Asp-Asp-Lys-His-Tyr-Gln-Lys-Ala-
Leu-Asn-Glu-Ile-Asn-Gln-Phe-Tyr-Gln-Lys-Phe-Pro-Gln-Tyr-
Leu-Gln-Tyr-Leu-Tyr-Gln-Gly-Pro-Ile-Val-Leu-Asn-Pro-Try-
Asp-Gln-Val-Lys-Arg-Asn-Ala-Val-Pro-Ile-Thr-Pro-Thr-Leu-
Asn-Arg-Glu-Gln-Leu-Serp-Thr-Serp-Glu-Glu-Asn-Ser-Lys-
Lys-Thr-Val-Asp-Met-Glu-Serp-Thr-Glu-Val-Phe-Thr-Lys-
Lys-Thr-Lys-Leu-Thr-Glu-Glu-Glu-Lys-Asn-Arg-Leu-Asn-
Phe-Leu-Lys-Lys-Ile-Ser-Gln-Arg-Tyr-Gln-Lys-Phe-Ala-Leu-
Pro-Gln-Tyr-Leu-Lys-Thr-Val-Tyr-Gln-His-Gln-Lys-Ala-
Met-Lys-Pro-Trp-Ile-Gln-Pro-Lys-Thr-Lys-Val-Ile-Pro-Tyr-
Val-Arg-Tyr-Leu-OH

الشكل (22) تسلسل الأحماض الأمينية في α_{s2}-can يبين مواقع 9 من10-13 فوسفيت

من الطرف الكربوكسيلي يحطم قابلية الارتباط، الوزن الجزيئي24500 دالتون، الطرف النتروجيني يحتوي مجاميع الفوسفوسيرين ويحمل الأحماض الأمينية الحامضية بينما الطرف الكربوكسيلي من136-209 الذي يحتوي العديد من الأحماض الأمينية القطبية الذي تكون محبة للدهن، الأشكال الوراثية للبيتا- كيزين هي $A^1,A^2,A^3,B_1,B_2,C,D,E$ إلا انه الأكثر شيوعا هو A^2 الذي يختلف عن الأخرى الذي يحتوي هستدين في الموقع106 للشكل A^1,A^2,B,C الذي يصبح كلوتامين في الموقع106 للشكل A^3 وسيرين في الموقع122 في A,C وارجنين في الموقع122 في الشكلB وبرولين في الموقع67 في الشكل A^2,A^3 والذي يكون هستدين في الشكلA^1,C,B وعندما يكون الحامض الأميني ser في الموقع 35 والحامض الأميني Lys في الموقع 37 يكون الشكل C وعندما يكون Serp في الموقع35 والحامض الأميني Glu في الموقع37 في الأشكال A,B يتحلل بيتا – كيزين بواسطة proteinase مما يؤدي ذلك إلى تكوين $\gamma^1,\gamma^2,\gamma^3$ حيث أن نواتج تلك البروتينات هي PP5,PP8 slow ,PP8 fast ويتألف PP8 fast من1-28 والمركب PP5 مكون من قسمين هما من1-105 ومن 1-107 الذي تتحرر خلال عملية التحلل المائي للبيتا- كيزين مع البلازمين، الأجزاء المتبقية من الأحماض الأمينية من29-107، 29-105تعرف PP8 slow (الشكل- 21)، المناطق المحبة للدهن في المناطق من 52-60 ، 77-87، 187- 195 فالتركيب الكيمياوي للأحماض الأمينية مبين في الجدول(67)، يعمل إنزيم البلازمين على تشقق بيتا- كيزين ونقاط التشقق في الأحماض الأمينية في المواقع28 \29 ، 105\106، 107\ 108 لتكوين γ^1 من29-209، γ^2 من106-209 و γ^3 من108-209، الطرف الأميني من السلسلة ناتج عن تشقق يؤدي إلى تكوين PP وهو جزء من بروتينات الشرش، فالاجزاء من1-105,1-107 هي PP5 والجزء من 1-28 هو PP8 fasat بينما من28-107 ، 28-105 هي PP8 slow ويشكل بيتا- كيزين36,7% من الكيزين الكلي (الشكل- 20).

كابا – كيزين κ-casein: هو كيزين غير حساس للكالسيوم وهو الكيزين الاساسي الذي يتأثر بواسطة الكيموسين خلال المرحلة الاولية منتخثر الحليب وهو يلعب دوراً مهماً في ثبات معقد حبيبة الكيزين في الحليب الطبيعي الذي يشقق بواسطة إنزيم الرنين لتكوين بارا- كابا- كيزين وماكروكلايكوببتيد وهو يعمل على تثبيت بقية لالكيزينات وهو ذو وزن جزيئي من17000-19000 دالتون ويحتوي كربوهيدرات في الجزء ماكروكلايكوببتيد وكما يملك مجموعة فوسفيت واحدة الذي ترتبط إلى السيرين ومجاميع من السكريات الثلاثية أو الرباعية ويملك 169 حامض أميني (جدول-67) ويعزى عدم تجانسة

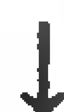
الى الاشكال الوراثية والتركيب الكيمياوي غير المتماثل لمجاميع الكربوهيدرات الموجودة فية.المنطقة المحبة للدهن في الموقع من25-79 ويحتوي أحماض أمينية عطرية ومجموعة الفوسفيت ترتبط مع الحامض الأميني السيرين في الموقع149 كما يحتوي على ثلاث سكريات هي كالاكتوز، N-acetyl galactosamine N-acetyl neuraminic acid وترتبط السكريات الثلاثية إلى الحامض الاميني الثريونين في الموقع133فالطرف النتروجيني من سلسل الاحماض الأمينية هو حامض الكلوتاميك الذي يملك أواصر S –S ويحصل تحلل كابا– كيزين بواسطة إنزيم الرنين بين الحامض الأميني Phe في الموقع 105والحامض الاميني المثيونين في الموقع 106 ويكون بارا- كابا – كيزين خالي من السكريات الذي توجد في الكلايكوببتيد الذي يتعرض الى هضم انزيمي ، فان الثريونين في الموقع 133 في الابقار و135 في كابا – كيزين الماعز هو الحامل للسكر والرابطة هي كلايكوسيدية ليس سبب زيادة الامتصاصية في طول موجي 241 نانوميتر بل بسبب تكوين galactosimidol وخلال المرحلة الاولى من عمل الكيموسين على كابا – كيزين في حليب الابقار فانه يحصل تشقق الرابطة بين الفنيل الانين والمثيونين مما يكون بارا - كابا- كيزين غير الذائب وجزء ذائب يحتوي caseinoglycopeptide، فالطرف النتروجيني يملك بارا- كابا – كيزين الذي يحتوي اثنان من الحامض الاميني السستائيين وطرف كربوكسيلي يعرف ماكروكلايكوببتيد الذي يحتوي مجاميع الفوسفيت والكربوهيدرات والأشكال الوراثيه (جدول-69)، يقع السستين في الموقع 11، 88 فالجزء من1-105 يعرف بارا- كابا – كيزين بينما الجزء من106-169 يعرف ماكروكلايكوببتيد، الطرف النتروجيني يكون مناطق دائمية محبة للدهن بينما الطرف الكربوكسيلي يكون مناطق قطبية ولا توجد أحماض أمينية سالبة في الطرف الكربوكسيلي لغاية 53 مما تجعله محب للماء وهناك شكلين من كابا – كيزين هما A , B الذي تختلف في Ile/Thr في الموقع136و ala/Asp في الموقع 148 ومجموعة بروتين سكري في الموقع131 الذي ترتبط إلى البروتين في الموقع131 حيث يحصل استبدال الحامض الاميني Thr في الشكل A في الموقع 136 إلى Ile في الشكل B والحامض الاميني Asp في الموقع 148 إلى Ala، الشكل A اكثر شيوعا من B ويتكون التركيب الكيمياوي للأحماض الأمينية من169 حامض أميني (جدول-67) وطبقا لمحتوى الكربوهيدرات في كابا – كيزين يمكن تقسيمة إلى خمس مناطق رئيسية واثنان ثانوية جميعها تحتوي مجموعة فوسفيت واحدة وتتضمن المناطق الرئيسية منطقة خالية من الكربوهيدرات، منطقة تحتوي مول واحد من الكلاكتوز ومول واحد من الكالاكتوز امين لكل مول كابا- كيزين، منطقة تملك مول واحد لكل من الكالاكتوز، GalNAc,NeuNAc لكل مول كابا – كيزين ومنطقة تملك 3 مولات من الكلاكتوز و 2

مول من كل من GalNAc,NeuNAc بينما المناطق الثانوية تختلف قليلا في محتوى الاحماض الامينية وتحتوي 1 أو 2 من مجموعة الكربوهيدرات وكل مجموعة تملك 1 مول من كل من الكالاكتوز، GalNAc,NeuNAc حيث أن مجموعة الكربوهيدرات ترتبط في كلا الجزئيين من كابا – كيزين (الشكل –23). التركيب البنائي الأولي للكابا- كيزين مع الشكل B يحتوي اكثر واحد من Ala و Ile من الشكل A.



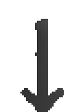




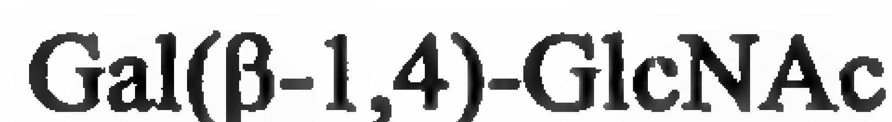








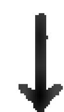














الشكل(23) وجود الكربوهيدرات في كابا – كيزين الحليب.

يرتبط مع الكلايكوسيل في حليب الام وهو المسؤول عن الجزء الفعال المضاد للبكتريا في حليب الام حيث أن الاستلة أو إضافة المثيل تحدث مع السكر، ارتفاع مستوى الكلايكوسيل في كابا- كيزين حليب الام يعطية وزن جزيئي مرتفع، ويحتوي كابا- كيزين حوالي10% من الكربوهيدرات ويحتوي اقل فسفور مقارنة مع الكربوهيدرات الأخرى ويتكون من سلسلة ببتيدية متعددة منفردة ويملك مجموعتين من السستائيين وهناك سبعة أشكال مختلفة في محتوى الكربوهيدرات المرتبطة إلى السلسلة الببتيدية المتعددة من خلال روابط كلايكوسيدية مع الثريونين وتحدث الكربوهيدرات في سلاسل قصيرة مكونه من N-acetyl neuraminic acid مرتبطة إلى كالاكتوز الذي يرتبط إلى N-acetyl galactosamine وتتألف عائلة كابا – كيزين من مركبات رئيسية خالية من الكربوهيدرات وهناك على الأقل ست مركبات ثانوية وهي خليط من جزيئات متعددة مرتبطة بواسطة روابط S-S داخلية ويختلف الشكل A عن الشكل B في استبدال Thr في الموقع136للحامض الاميني Ile في الشكل B في نفس الموقع وAsp في الشكل A للحامض الاميني Ala للشكل B في الموقع148.الثريونين يقع في الموقع131,133، 135، 136 وهي نقاط ارتباط السكريات المتعددة قصيرة السلسلة من خلال روابط كلايكوسيدية.الشكل A خالي من الكربوهيدرات لأن Ile يحل محل Thr.

كاما – كيزينات γ-caseins: هو الطرف الكربوكسيلي من تسلسل الاحماض الامينية من بيتا – كيزين وهي ناتجة عن تشقق بيتا – كيزين في الوقع 28\29، 105 \106,107 \108 بواسطة إنزيم البلازمين والببتيدات من 29-209,106-209، 107-209 تكون $\gamma^3,\gamma^2,\gamma^1$ (الشكل-20 و 21) الذي تظهر في الشرش عند ترسيب الكيزين بالحامض لتكوين pp في الموقع من1-105,1-107 الذي تعرف PP5 ومن1-28 تعرف pp8 fast بينما من29-105، 29-107.

تعرف pp8 slow (الشكل- 20 و 21) وهناك أربعة أشكال وراثية من كاما – كيزين هي B, A_3, A^2, A^1 ويشكل حوالي2% من الكيزين الكلي في حليب الأبقار ويتكون من R, S, TS الذي لها علاقة مع بيتا – كيزين بسبب تشقق الاصرة بين الحامض الاميني اللايسين في الموقع28 والكلايسين في الموقع29.

انواع الكيزينات

1. **الكيزين عالي الكالسيوم:** حجز الحليب بدرجة حرارة 90 م لمدة 20 دقيقة ثم حقنه مع كلوريد الكالسيوم لغاية0,2% ثم فصل الخثرة وغسلها ثم تجفيفها لانتاج منتوج غير ذائب وحبيبي ويمكن الحصول على خثرة اكثر او اقل ذوبان بالمعاملة مع صوديوم متعدد الفوسفات ثم تجفيف بالرذاذ واستعمال 2-2,5% من الفوسفات المتعددة ينتج كيزين عالي الكالسيوم $Hi\text{-}Cal_2$ ذو سعه للارتباط بالماء منخفضة بينما المعاملة مع 6% متعدد الفوسفيت يعطي منتوج ذائب $Hi\text{-}Cal_6$ ذو سعة ارتباط مع الماء جيدة.
2. **كيزين متوسط الكالسيوم:** ارتباط الحامض وكلوريد الكالسيوم ينتج منتوج متوسط الكالسيوم ويحضر من حجز الحليب بدرجة 90 م\10 دقيقة ويعامل مع0,06% من كلوريد الكالسيوم ثم ينظم الاس الهيدروجيني الى5,3 ثم يغسل ويجفف او ينشر باضافة هيدروكسيد الصوديوم الى 6 ليعطي منتوج مشابه الى الكيزين مرتفع الكالسيوم $Hi\text{-}Cal_2$ او مع هيدروكسيد الصوديوم الى 6,7 ليعطي منتوج مشابه الى $Hi\text{-}Cal_6$.
3. **كيزين منخفض الكالسيوم:** منتوج يحتوي0,5% كالسيوم ويحضر من تسخين الحليب الى 90 م\10 دقيقة من خلال تنظيم اس هيدروجيني للحليب الى 4,6 مع اضافة 0,03% كلوريد الكالسيوم ثم يجفف الناتج ويذاب في هيدروكسيد الصوديوم في اس هيدروجيني6,7.

تأثير مرض التهاب الضرع على الكيزينات

يقل تركيز الكيزين الكلي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية حيث يلاحظ زيادة في محتوى الكيزين الكلي من2,7-2,8% بعد الاصابة بمرض التهاب الضرع حيث ان محتوى الكيزين الكلي هو 2,1 ،2,4% في الربعين لنفس البقرة مع عدد الخلايا الجسدية كما يحصل انخفاض محتوى الكيزين في حليب الابقار المصابة مقارنه مع الاعتيادية (جدول-65) ويقل محتوى الفا – كيزين عند الاصابة بمرض التهاب الضرع ويمكن ملاحظة الانخفاض فيتركيز الفا – كيزين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية وهناك انخفاض معنوي في الفا – اس – كيزين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما يحصل انخفاض في بيتا – كيزين في الارباع المصابة مقارنة مع الاعتيادية ويزداد محتوى كابا – كيزين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية.

بعض الصفات المهمة للكيزينات

1. **التركيب الكيمياوي composition Chemical**: الصفات الكيمياوية والفيزيوكيمياوية الأساسية لبروتينات الحليب الاساسية تتضمن الوزن الجزيئي للأحماض الأمينية كالبرولين والسستائيين وأواصر ثنائية الكبريتيد الداخلية والفوسفات والكربوهيدرات والصفات المحبة للدهن والشحنات والامتصاص بطول موجي 280 نانوميتر (جدول –70).

جدول(70) صفات بعض البروتينات في حليب الأبقار.

الصفة	1	2	3	4	5	6	7
Mol.Wt.	23614	25230	2398 3	19023	14176	18363	66267
AA	199	207	209	169	123	162	582
Pro	17	10	35	20	2	8	34
Cysteine	Zero	2	Zero	2	8	5	35
s-s bond	Zero	Zero	Zero	Zero	4	2	17
فوسفيت	8	11	5	1	Zero	Zero	Zero
كربوهيدريت	Zero	Zero	Zero	-	-	-	Zero
محب للدهن	4.90	4.70	5.60	5.10	4.70	5.1	4.30
الشحنة	-0.10	-0.07	-0.06	-0.02	-0.02	-0.04	-0.02
الامتصاص	10.10	14	5.40	10.50	20.90	9.50	6.80

1 = α_{s1}-cn B 8p 2 = α_{s2}-cn A 11p 3 = β-cn A^2 5p

4 = κ-cn B 1p5 =α-La B 6 = β-lg B 7 = serum albumin

2. **التركيب الكيمياوي للأحماض الأمينية**: التركيب الكيمياوي للأحماض الأمينية للكيزينات الرئيسية في الحليب مبينه في الجدول(67) ويمكن ملاحظة الأحماض الأمينية المستبدلة في الأشكال الوراثية الأساسية من التراكيب البنائية الأولية (الأشكال من 23,22) ومن صفات الأحماض الأمينية هي:

أ. كل الكيزينات تملك محتوى مرتفع من الأحماض الأمينية القطبية35-45% وهي Val ,Ile ,Phe ,Tyr, Pro الذي تكون قليلة الذوبان من الأنظمة السائلة

وذات محتوى مرتفع من مجاميع الفوسفيت ومستويات منخفضة من الأحماض الأمينية الحاوية كبريت ومحتوى مرتفع من الكربوهيدرات في حالة كابا – كيزين الذي تؤثر على الصفات غير القطبية، تكون ذائبة في الماء ويمكن تحضير محاليل بروتينية تحتوي لغاية20% بروتين في الماء بدرجة80-90 م، درجة الحرارة العالية أساسية لرفع اللزوجة والذي تكون عامل محدد في تحضير محاليل الكيزين، اللزوجة العالية تنعكس على السعة العالية للارتباط مع الماء وهي2,5 غم من البروتين \ غم من الماء، ارتفاع سعة ارتباط الكيزين مع الماء تعطي صفات وظيفية مرغوبة جدا للاندماج في الأغذية المختلفة مثل قابلية الخفق.

ب. كل الكيزينات تملك محتوى مرتفع من البرولين وهي17,10,35، 20 حامض أميني من البرولين في κ-cn,β-cn,α_{s2}-cn,α_{s1}-cn على التوالي من مجموع 199,207، 209، 169على التوالي، المحتوى المرتفع للبرولين ناتج عن محتوى منخفض جدا للتركيب البنائي من نوع الصفيحة- بيتا والحلزون ألفا في الكيزينات وتكون الكيزينات حساسة لتحلل البروتين مائيا مثل حدوث الدنترة بواسطة الحرارة أو الحامض وهي صفة مهمة في تغذية الأطفال.

ج. الكيزينات ينقصها الأحماض الأمينية الكبريتية الذي تحدد من القيمة الحيوية، فأن α_{s1}-cn ,β-cn خالية من السستين والسستائيين بينما α_{s2}-cn ,κ-cn تملك اثنان من الحامض الأميني السستائيين لكل مول الذي توجد بشكل S-S داخلية، البروتينات الحاوية SH في الحليب هي بروتينات الشرش مثل بيتا-لاكتوكلوبيولين الذي يحتوي مجموعة واحدة من SH الذي توجد داخل الجزيئة مما تكون غير فعاله.دنترة البروتينات بالحرارة بدرجة اكثر من75 م يعرضها للدنترة مما يحولها إلى شكل فعال مما يحصل ارتباطها مع الكيزين من خلال S-S, SH مما يؤثر ذلك على بعض الصفات الفيزيوكيمياوية المهمة تكنولوجيا في الحليب مثل قابلية الثبات الحراري وقابلية التخثر بالمنفحة.

د. الكيزينات وخاصة α_{s2}-cn غنية في اللايسين وهو من الأحماض الأمينية الأساسية الذي تنقصها البروتينات البنائية، الكيزين والحليب الفرز المجفف من المصادر الجيدة جدا لدعم بروتينات الحبوب الذي ينقصها اللايسين وبسبب ارتفاع محتوى اللايسين تعاني الكيزينات والمنتجات الحاوية عليها من تفاعلات ميلارد غير الإنزيمية عند التسخين بوجود السكريات المختزلة ففي قيم اس هيدروجيني في الجانب الحامضي من نقطة التعادل الكهربائي IEP، فأن البروتينات تحمل شحنات موجبة وتتفاعل مع الصبغات anionic مثل amido black ,orange G

مكونه معقدات الصبغة –البروتين غير الذائب وهو الأساس في طرق ارتباط الصبغة السريع لتقدير البروتينات كميا في الحليب ومنتجاته ويتم ارتباط الصبغة في اس هيدروجيني من2,5–3,5، اللايسين هو الايون الموجب الأساسي في الكيزينات مع اقل شحنات موجبة في الارجنين والهستدين وتختلف الكيزينات في محتوى اللايسين وهي 14,24، 11، 9 حامض أميني للكيزينات α_{s1}-cn, α_{s2}-cn, β-cn, κ-cn على التوالي وهي تملك سعة ارتباط مع الصبغة تختلف من مركب لاخر وهي صفة مهمة تجاريا لارتباطها مع طرف ارتباط الصبغة لتحليل البروتين وامتصاص 1% محلول من α_{s1}-cn, α_{s2}-cn, β-cn, κ-cn بطول موجي 280 نانوميتر هي 10,1، 14، 4,4، 10,5 على التوالي ويمكن الاعتماد على قياس الامتصاصية بطول موجي 280 نانوميتر في تقدير محتوى الكيزينات في العينات.

3. التركيب البنائي:

أ. التركيب البنائي الأولي: التراكيب البنائية الأولية للكيزينات الأربعة الأساسية في حليب الأبقار مبينه في الأشكال (23,25) الذي توضح بأن الأحماض الأمينية القطبية وغير القطبية موزعة بشكل غير منتظم وتحدث بشكل تجمعات مما تعطي مناطق محبة للماء والدهن وهذه الصفة تجعل الكيزينات مستحلبات جيدة حيث ترتبط الفوسفات العضوية إلى السيرين وتحدث بشكل تجمعات بسبب الآلية الذي بواسطتها تحدث الفسفرة وترتبط تجمعات الفوسفات مع الكالسيوم الايوني، توزيع الحامض الأميني Pro غير منتظم مما يعطي الكيزينات التركيب الحلزوني، بيتا – كيزين اكثر الكيزينات محبة للدهن بينما α_{s2}-cn اكثر محبة للماء، منطقة الطرف الكربوكسيلي في كابا – كيزين محبة للماء بسبب ارتفاع محتوى السكريات وبعض الأحماض غير القطبية وعدم وجود الأحماض الأمينية العطرية بينما الطرف النتروجيني محب للدهن وهذه التراكيب مهمة في ثبات الحبيبة، الأجزاء المحبة للماء في كابا – كيزين يحصل تشققها خلال عمل المنفحة مما يساعد ذلك على تجمع الكيزينات مع أيونات الكالسيوم وللكيزينات وظيفة تغذوية مهمة اي ان البروتينات مكونة من سلاسل ببتيدية من الاحماض الامينية المرتبطة بواسطة روابط ببتيدية وهي اميدات مستبدلة الناتجة عن تداخل مجموعة الكربوكسيل من حامض اميني مع مجموعة امين من حامض اميني اخر.

ب. التركيب البنائي الثانوي والثلاثي: تملك الكيزينات تراكيب ثانوية وثلاثية بسبب وجود مستويات مرتفعة من البرولين وخاصة في كابا – كيزين الذي تسبب اضطراب

الحلزون ألفا والصحيفة بيتا ويملك الكيزين α_{s1}-cn قليل من الحلزون ألفا وهـو يحتوي بعض التراكيب لصفيحة بيتا و β-turns، نصف الطرف الكربوكسيلي من α_{s2}-cn يملك هيئـة حبيبيه وهي تركيب بنائي متراص يحتوي بعض الحلزون ألفا والصفيحة بيتا بينما الطـرف النتروجيني يكون نهاية محبة للماء عشوائية، بيتا– كيـزين يملـك10% من مكوناته من الأحمـاض الأمينية في الحلزون ألفا و17% في الصفائح بيتـا و70% في تراكيـب غيـر مرتبـة ويظهر كابا– كيزين تركيبا مـن الكيزينـات الأخرى الـذي يكـون23% مـن مكوناته من الأحماض الأمينية في الحلزون ألفا و 31% في الصفائح بيتا و24% في β-turns وفقـد التراكيب الثانوية والثلاثية مهمة للأسباب التالية:

1. الكيزينات حساسة لتحلل البروتينات الذي تكون مقـاومة جدا في حالتهـا الطبيعيـة وهي من محاسن قابلية ذوبان الكيزينات والوظيفة الطبيعيـة مـن الناحيـة الغــذائية لأن قابلية الهضم مهمة في الحاة الطبيعية وتتحلـل الكيزينـات بسـهوله في الجبن وهـي صفة مهمة لتطور طعم ونسجة الجبـن ومحللات الكيزين caseinhydrolysates الكيزينات حساسة لتحلل البروتينات الذي تكون مقاومة جـدا في حالتهـا الطبيعيـة وهي من محاسن قابلية مـرة بسـبب ارتفـاع محتـوى الأحمـاض الأمينيـة المحبـة للـدهن ويحلل محلل الكيزينـات بسـرعة بواسـطة proteinases المفـروزة بواسـطة الأحيـاء المجهرية.
2. يحصل امتصاص الكيزينات بسرعة في منطقة تداخـل الهـواء– المـاء أو الزيـت– المـاء بسبب تركيبهـا البنـائي المفتـوح والارتفـاع النسـبي للأحمـاض الأمينيـة غـير القطبيـة والتوزيـع غـير المتسـاوي للأحمـاض الأمينيـة ممـا يجعـل الكيزينـــات ذات صـفات استحلاب وتكوين رغوة جيدة جدا.
3. فقد التراكيب البنائية يفسر قابلية الثبات العالية للكيزينـات تجـاه العوامـل المـدنترة مثل الحرارة.

التركيب البنائي لحبيبة الكيزين: توجد حبيبـة الكيـزين بحالـة منتشـرة في الحليـب الذي تلعب دوراً مهماً في تكنولوجيا الألبان بسبب حفظ قابلية ثبات الحليـب ويـتراوح قطـر حبيبـات الكيـزين مـن 50 – 500 نـانوميتر وبمعـدل 120 نـانوميتر وتـتراوح كتلتهـا مـن 10^{6} – 10^{9} دالتون وهنـاك 10^{14}–10^{16} حبيبة \ مل من الحليب والمساحة السطحية كبيرة 50× 10^{4} سم^{2} \ مل وها القـدرة على تشتيت الضوء واللــون الأبيـض للحليـب بسـبب تشتت الضوء بواسـطة حبيبـات الكيـزين وعنـد اضطـراب الحبيبـات يختفـي اللـون الأبـيض

بسبب إزالة فوسفات الكالسيوم الغروية بواسطة السترات وEDTA أو الاوكزالات وبواسطة زيادة الأس الهيدروجيني إلى اكثر من 9 أو بواسطة إضافة اليوريا أو SDS وحبيبات الكيزين هي جزيئات غروية وكروية مؤلفة من عدد من الوحدات الفرعية الصغيرة للكيزين الذي يتراوح حجمها من 20– 600 نانوميتر ويقل عددها مع زيادة قطرها لغاية 200 نانوميتر وان حوالي 95% من الكيزين الكلي في الحليب يشكل حبيبات غروية وتتألف حبيبات الكيزين من94% بروتين و6% أيونات مؤلفة أساسا من الفوسفات والكالسيوم والمغنيسيوم والسترات يطلق عليها فوسفو كيزينات الكالسيوم الغروية وتتركب الحبيبات من ماء، كيزين واملاح وبعض المكونات الثانوية مثل إنزيم اللايبيز والبروتينيز ويتراوح محتوى الماء 4-5غم ماء\1غم بروتين أي بمعدل 2 غم ماء\1غم بروتين حيث يوجد الماء بين الوحدات الفرعية، وتلعب فوسفات الكالسيوم الغروية دوراً مهماً في المحافظة على ترابط حبيبات الكيزين فإن تحلل فوسفات الكالسيوم الغروية يؤدي إلى تفكك الحبيبات إلى الوحدات الفرعية الذي تحتوي إما كالسيوم أو فوسفات غير عضوية، إن طبيعة فوسفات الكالسيوم وارتباطاتها إلى الكيزين عامل مهم في قابلية ثبات الحبيبات لان الحبيبات الصغيرة تحتوي نسبة عالية من كابا – كيزين مقارنة إلى الحبيبات الكبيرة حيث أن كابا- كيزين يقع على سطح الحبيبات هذا السبب يحصل تحلل كابا – كيزين بفعل إنزيمات التحلل وارتباطها مع بيتا – لاكتوكلوبيولينات عند التسخين مما يسهل ذلك من مهاجمته بواسطة إنزيم الرنين عند إضافة المنفحة للحليب، الجدول (71) يوضح بعض الصفات الأساسية لحبيبات الكيزين.

4. **الفسفور في الكيزين**: يحتوي الحليب حوالي900 ملغم من الفسفور لكل لتر الذي تحدث في خمسة أنواع من المركبات الحاوية فوسفيت وتكون الفوسفيت غير عضوية وهي ذائبة وغروية والفوسفيت العضوية مثل الفوسفولبيدات، الكيزينات، الفوسفات السكرية وحامض النيوكليك ويحتوي الكيزين حوالي0,85% فسفور، فان κ-cn,β-cn, α_{s1}-cn تحتوي1,1%، 0,6%، 0,16% فسفور على التوالي وعلى أساس

جدول (71) بعض الصفات الأساسية لحبيبات الكيزين.

الصفة	القيمة	الصفة	القيمة
قطر الحبيبة	130-160nm	Voluminocity	4.4 cm3/gm
المساحة السطحية	$8x10^{-10}$ cm^2	الوزن الجزيئي	$1.3x10^9$
حجم الحبيبة	$2.1x10^{-15}$ cm^3	عدد السلاسل	10^4
الكثافة	1.0632 gm/ cm^3	عدد الحبيبات \ مل	10^{14}-10^{16}
الكتلة	2.2 x 10^{-15} gm	المسافة الحرة	240
محتوى الماء	36%	وزن جزيئي مائي	$1.3x10^9$dalton
الماء المرتبط	3.7 gm /100 gm	وزن جزيئي لامائي	$5x10^8$ dalton
مساحة الحبيبات	$5x10^4$ cm3	عدد السلاسل	10^4

المــولاري والفسفور مهم تغذويا فأنه يرتبط مع كميات كبيرة مـن Ca^{+2},Zn^{+2} ويعطي الأيونات المعدنية الأخرى، لانه يزيد من قابلية ذوبان الكيزينات، يعزى إلى ارتفاع قابلية الثبات الحراري للكيزينات، مهم في تخثر الكيزينات المتغيرة بالمنفحة خلال المرحلة الثانوية من عمل المنفحة ويرتبط الفسفور تساهميا مع البروتين وينزع فقط عند التعرض للمعاملة الحرارية القاسية وارتفاع الأس الهيدروجيني أو إنزيمات الفوسفاتيزات والفوسفات تتاستر بصورة رئيسية إلى السيرين وتحدث الفسفرة في أغشية كولجي في الخلايا اللبنية المحفـــزة بواسطة kinase المتخصصة للسيرين وتتم فسفرة بعض السيرين وهي تستعمل كمواقع تعريف ويعمل casein kinase في الغدة اللبنية الفارزة على تحفيز نقل مجموعة الفوسفوريل الطرفية من ATP إلى الحامض الاميني السيرين في الكيزين غير المفسفر أو منزوع الفسفور الذي يعتبر من افضل المواد الذي يعمل عليها الإنزيم مثل α_{s1}-cn البقري وبيتا- كيزين والببسين غير المفسفر والببتيدات غير المفسفرة من1-25 من بيتا- كيزين البقري ففي بيتا- كيزين الأبقار والإنسان فأن جزيئتن من السيرين الذي تحتها خط في الببتيد حساسة إلى casein kinase ونفس التسلسل موجود في α_{s1}-cn منزوع الفسفور الذي من الممكن للسيرين في هذه المنطقة من ارتباطة مع الفوسفيت حيث أن بعض السيرين في الكيزين أن يكون حساس للفسفرة بواسطة caseinkinase حيث يعمل الإنزيم على نقل مجموعة الفوسفوريل في ATP إلى السيرين أو الثريونين متخصص في الكيزين غير المفسفر وتعتبر الأحماض الأمينية Glu,Asp مواقع أولية لأنزيم kinase–casein بينما الفوسفوسيرين يكون موقع ثانوي الذي يكون متوفر نتيجة الفسفرة الأولية ويمكن توضيح مواقع النسفرة في α_{s1}-cn والببتيدات الثلاثية -Ser-X

Glu تحدث خمس مرات في α_{s1}-cn غير المفسفرة وثلاث مرات في β-can غير المفسفرة الذي لا توجد في البروتينات الفعالة المفسفرة (الشكل –24) في α_{s1}-cn، الشكل (28) يوضح موقع السيرين فوسفيت في التركيب البنائي إلى بيتا- كيزين من نوع A حيث تتم فسفرة كابا- كيزين منزوع الفسفور بواسطة caseinkinase وهو اقل سرعة من α_{s1}-cn,β-cn غير المفسفرة وتعتبر الأحماض الأمينية Glu,Aspهي مواقع متخصصة لإنزيم casein kinase والببسين فان كابا – كيزين غير المفسفر يمكن فسفرته بواسطة kinase–casein إلا انه اقل من α_{s1}-cn,β-cn، السيرين في الموقع149 (Ser-Pro-Glu) ويكون مفسفر في كابا – كيزين الطبيعي حيث يكون Glu مهم لنشاط caseinkinase وتحدث الفسفرة في α_{s1}-cn الطبيعي لأن البروتين غير المفسفر خالي من Ser-X-Gly والسيرين41 يكون مفسفر في α_{so} وهو موقع عمل casein kinase فان Asp,Glu هي مواقع معروفة لإنزيم casein kinase والببسين وهي مواد أساسية لعمل الإنزيم، فأن التسلسلات Ser-X-Glu و Ser-X-Asp تحدث في التراكيب الأولية في الببسين والسيرين في الموقع 68 مفسفر ويمكن فسفرة الببسين بواسطة caseinkinase فأن casein kinase يحفز دمج الفوسفيت إلى الفوسفوتيدات غيرالمفسفرة في المواقع من 25-1 من بيتا- كيزين وليس γ^1-cn غير المفسفر من209 -290 ومواقع الفسفرة للسيرين

H-Arg-Glu-Leu-Glu-Glu-Leu-Asn-Val-Pro-Gly- 10
Glu-Ile-Val-Glu-Ser-Leu-Ser-Ser-Ser-Glu- 20
P P P P
Glu-Ser-Ile-Thr-Arg-Ile-Asn-Lys-Lys-Ile- 30
Glu-Lys-Phe-Gln-Ser-Glu-Glu-Glu-Gln-Gln- 40
P
-----------------------------------Thr 120
Glu-Ser-Gln-Ser-Leu-Thr-Leu-Thr-Asp-Val- 130
-----------------------------------Val-209

الشكل (28) موقع السيرين فوسفيت في β -cnA.

هي15,17,18، 19وليس35 وهي مواقع الفسفرة للفوسفيت الذي يتم دمجها إلى بيتا- كيزين غير المفسفر وتزداد فسفرة بيتا- كيزين ست أضعاف بعد إزالة مجاميع الفوسفيت لان السيرين في الموقع3 في بيتا- كيزين من نوع C لا تتم فسفرته حيث تتم فسفرة المواقع 15 ،17، 18، 19.

5. **الكربوهيدرات في الكيزين:** لا تحتوي الكيزينات α_{s1}-cn, α_{s2}-cn, β-cn على الكربوهيدرات، بل يحتوي كابا- كيزين5% من الكربوهيدرات الحاوية N-acetyl- neuraminic acid (حامض السياليك)، الكالاكتوز و-N-acetyl galactosamine وتوجد الكربوهيدرات بشكل سكريات ثلاثية ورباعية تقع في جهة الطرف الكربوكسيلي من الجزيء والذي تختلف من zero-4 وهناك من 9 إلى10 أشكال جزيئية من كابا – كيزين الحاوية كربوهيدرات (الشكل –23) (الجدول-72)، ويحتوي كابا- كيزين اللبأ اكثر كربوهيدرات الذي ترتبط إلى كلايكوماكروببتيد الناتجة عن تحلل كابا- كيزين بالمنفحة والكربوهيدرات تحدد من قابلية الذوبان والصفة المحبة للماء وكذلك مسؤولة عن قابلية الذوبان لكلايكوماكروببتيدات في12% من ثلاثي كلورو حامض الخليك.

جدول (72) الأشكال الجزيئية من كابا – كيزين الحاوية كربوهيدرات وفوسفات.

الجزء	كالاكتوز	نتروجين – خلات	حامض السياليك	الفوسفيت
B-1	Zero	Zero	Zero	1
B-2	1	1	1	1
B-3	1	1	2	1
B-4	Zero	Zero	Zero	2
B-5	2	2	3	3(1)
B-6	Zero	Zero	Zero(4)	1
B-7	3	3	6	1
B-8	4	4	8	1
B-9	5	5	10	1

نتروجين – الخلات = N-acetyl – galactosamine

6. **الحجم الجزيئي:** كل الكيزينات هي جزيئات صغيرة نسبيا ويتراوح وزنها الجزيئي من 20-25 كيلودالتون (جدول-71).

7. الصفة المحبة للدهن Hydrophobicity: اغلب الكيزينات محبة للدهن إلا أن بعضها اكثر محب للماء من بروتين الشرش وخاصة بيتا-لاكتوكلوبيولينات (جدول-71) حيث تملك الكيزينات صفة سطحية عالية تجاه الدهن وبسبب الفقد في التراكيب البنائية الثانوية والثلاثية في الكيزينات فأنها تكون جزيئات صغيرة نسبيا ومحبة للدهن نسبيا وذات سلوك امفوتيري وذات تراكيب عشوائية ومرنه مع مستويات منخفضة نسبيا من التراكيب الثانوية والثلاثية.

8. تأثير أيون الكالسيوم: إن αs1-cn B &C غير ذائبة في المحاليل الحاوية كالسيوم وتكوين راسب خشن، تركيز الكالسيوم الايوني اكثر من 4 ملي مول بجميع درجات الحرارة بينما αs1-can فيه الأحماض الأمينية في المواقع من13-26 تكون محذوفة الذي تكون ذائبة بتركيز أيون الكالسيوم لغاية 0,4 مولار بدرجة حرارة من1-33م وبدرجة اكثر من33م تترسب ويعاد ذوبانه عند التبريد الى28م وجود αs1-cn A يحور سلوك αs1-cn A لذلك فأن مكافئ مولاري من الخليط يذوب في 0,4 مولار كالسيوم ايوني بدرجة 1م وان αs1-cn B يترسب من الخليط بدرجة18م وكلا الشكلين تترسب بدرجة 33 م، αs1-cn A لا يكون حبيبات اعتيادية مع كابا-كيزين لأن αs1-cn A يحدث بتركيز منخفض جدا وهذا الشذوذ قليل الأهمية في عمليات التصنيع إلا انه يكون مهم عند زيادة تركيزه نتيجة التحسين الوراثي. فان αs_2-cn لا يذوب في الكالسيوم الايوني بتركيز0,4 مولار بدرجة حرارة اقل من18م إلا انه بدرجة حرارة اكثر من 18م فان بيتا – كيزين لا يذوب جدا حتى بوجود تراكيز منخفضة من أيون الكالسيوم وهو 4 ملي مول من بيتا – كيزين يترسب بواسطة أيونات الكالسيوم ويعاد ذوبانه بسرعة عند التبريد الى درجة حرارة اقل من18م وبدرجة 20 م وهي الدرجة الحرجة لبلمرة بيتا – كيزين، كابا- كيزين يذوب في أيون الكالسيوم في كل التراكيز لغاية حدوث Salting out وقابلية الذوبان لتعتمد على درجة الحرارة والأس الهيدروجيني وكذلك له القدرة على ثبات β-cn, α_{s1}-cn, α_{s2}-cn من الترسيب بواسطة أيونات الكالسيوم.

9. عمل المنفحة: كابا-كيزين هو الكيزين الرئيسي فقط الذي يتحلل بواسطة المنفحة خلال المرحلة الاولى من تخثر الحليب وهي الخطوة الاولى في صناعة الجبن وهناك العديد من العوامل البيئية والتركيبية الذي لها تأثير على الحالة الأولية والثانوية لتخثر الحليب بالمنفحة وعلى عمليات تخثر الحليب حيث يحصل تحوير في حبيبات الكيزين عن طريق تحلل البروتينات مائيا بواسطة proteinases أو ما تسمى المنفحة حيث

تعمل على تشقق الاصرة بين الحامض الأميني Phe في الموقع105والحامض الأميني الميثيونين Met في الموقع106 في كابا – كيزين.

10. ارتباط الكيزينات: ترتبط كل الكيزينات الرئيسية مع بعضها البعض الآخر ومع نفسها حيث أن كابا- كيزين يكون أواصر هيدروجينية ومحبة للدهن مع نفسها ومع الكيزينات الأخرى ففي درجة 4م فان بيتا- كيزين موجود في المحلول بشكل جزيئة أحادية monomer ذو كتلة جزيئية 25 كيلودالتون ومع ارتفاع درجة الحرارة تحصل بلمرة الجزيئة الأحادية لتكوين تجمعات بدرجة الحرارة العالية وقابليتها لتكوين التجمعات مهم في التركيب البنائي للحبيبة ويطرأ تغير في بيتا – كيزين يقل مع ارتفاع درجة الحرارة وتحصل بلمرة αs1-cn لتكوين كتله رباعية الجزيئات tetramer ذات وزن جزيئي113 كيلودالتون وتزداد درجة البلمرة مع زيادة تركيز البروتين ودرجة الحرارة، فأن الكيزينات الرئيسية تتداخل مع بعضها البعض الآخر وبوجود أيون الكالسيوم ترتبط لتكوين حبيبات الكيزين

11. قابلية ثبات حبيبة الكيزين: تكون حبيبات الكيزين ثابتة تجاه المعاملات الحرارية الأساسية الذي يتعرض لها الحليب ماعدا التخثر بالمنفحة أو الحامض وهي ثابتة جدا بدرجة الحرارة العالية وهي تتخثر فقط بعد التسخين بدرجة 140م\15-20 دقيقة في اس هيدروجيني الحليب ولا يحصل تخثر بسبب الدنترة إلا أن التغير الرئيسي يحدث عندما يتعرض الحليب إلى معاملة حرارية عالية مثل انخفاض آلاس الهيدروجيني بسبب تشقق سكر اللاكتوز إلى الأحماض العضوية المختلفة وإزالة الفسفور من الكيزين وتشقق كابا- كيزين ودنترة بروتينات الشرش وارتباطها إلى حبيبات الكيزين أو ترسيب فوسفات الكالسيوم الذائبة على الحبيبات وانخفاض ارتباط الماء ولايمكن ترسيب الحبيبات بالطرد المركزي عالي السرعة واعادة انتشارها بسرعة عند التحريك المعتدل وتكون ثابتة تجاه التجنيس التجاري إلا إنها تتغير قليلا تحت ضغط مرتفع جدا وثابته تجاه تركيز مرتفع من أيون الكالسيوم لغاية 20 ملي مول بدرجة حرارة لغاية 50 م ويحصل تجمعها وترسيبها من المحلول عند اس هيدروجيني4,6 ويعتمد الترسيب على درجة الحرارة ولا يحدث بدرجة حرارة اقل من 5-8 م ويحدث في اس هيدروجيني من3-5,5 بدرجة حرارة مرتفعة 70 م ويحدث ذلك بسبب فقد صافي الشحنات الموجبة أو السالبة في اس هيدروجيني4,6 وعند انخفاض الأس الهيدروجيني للحليب فأن فوسفات الكالسيوم الغروية تحصل أذابتها ويحصل ذوبان كامل في اس هيدروجيني حوالي4,9. العديد من proteinases تحفز تحلل أواصر معينه في كابا- كيزين مما يحصل تجمع الكيزينات الحساسة إلى أيونات الكالسيوم وهي خطوة مهمة في

صناعة معظم الاجبان ويحصل عدم ثبات الحبيبات عند تركيز 45% ايثانول في اس هيدروجيني حوالي6,7 وعدم ثبات الحبيبات بالانجماد بسبب انخفاض في الأس الهيدروجيني وزيادة في تركيز أيون الكالسيوم في الحالة غير المجمدة للحليب ,يمثل كابا- كيزين حوالي 15% من الكيزين الكلي وهو الذي يثبت التركيب البنائي وقابلية الثبات لحبيبة الكيزين وله القدرة على ثبات الكيزينات الحساسة لأيونات الكالسيوم مثل α_{s1}-cn, α_{s2}-cn, β-cn الذي تمثل 85% من الكيزين الكلي ومحتوى كابا- كيزين في حبيبات الكيزين يتناسب عكسيا مع الحجم بينما محتوى فوسفات الكالسيوم الغروية تتناسب طرديا مع الحجم، ومحتوى الحبيبات المترسبة بالطرد المركزي الفائق من1,6-2,7 غم ماء\غم بروتين إلا أن كبر الحجمvoluminocity هو 3-7 مل\ غم مما يجعل التركيب مسامي الذي يجعل البروتين يشغل حوالي 25% من الحجم الكلي وإنزيمات الكيموسين والبروتينيزات تحلل معظم كابا- كيزين الحبيبي وعند تسخين الحبيبات بوجود بروتينات الشرش يحصل تداخل كابا- كيزين مع بيتا – لاكتوكلوبيولينات لتكوين روابط S-S مما تحور العديد من صفات الحبيبات منها قابلية تخثر الحليب بالمنفحة وقابلية الثبات الحراري، إزالة فوسفات الكالسيوم الغروية يسبب تفكك حبيبات الكيزين إلى جزيئات كتلتها $3x10^{6}$ دالتون مما يجعلها حساسة إلى تراكيز منخفضة من أيون الكالسيوم واكثر ثبات إلى درجة الحرارة المرتفعة مثل 140م ولا يتخثر بالمنفحة ويمكن إزالة قابلية ثبات الحبيبات بواسطة الكحولات والأسيتون والدور المهم للتداخلات الالكتروستاتيكية في التركيب البنائي للحبيبات وانخفاض درجة الحرارة يسبب تفكك بعض الكيزينات وخاصة بيتا – كيزين من الحبيبات اعتمادا على طريقة القياس، فأن 10-5-% من بيتا – كيزين يكون غير حبيبي بدرجة 4م وتملك الحبيبات جهد سطحي حوالي –20 ملي فولت في اس هيدروجيني حوالي6,7.

12- سعة الاستحلاب: تعتبر الكيزينات من المواد المستحلبة الجيدة جدا وخاصة ألفا – أس – 1- كيزين وبيتا – كيزين الذي تملك مناطق غنية في الأحماض الأمينية القطبية والفوسفيت العضوي بينما التركيب البنائي الأولى لكابا – كيزين الذي فيه الطرف الكربوكسيلي غني في الكربوهيدرات للأحماض الأمينية القطبية بينما الطرف النيتروجيني يكون محب للدهن وتعطي الكيزينات احسن صفة استحلاب من بروتينات الشرش لانها تكون مستحلبات ثابته في اس هيدروجيني اكثر من 5-11 وقوى ايونية من0,05-0,5 الا ان معظم الفعالية في اس هيدروجيني10,4 كيزينات الصوديوم اكثر فعالية في تركيز من0,2-0,4% وفي تركيز0,05% عندما تستعمل

في ربط الكلسيريدات الاحادية والثنائية، ثبات مستحلب الكيزين يتأثر بالكالسيوم، الفوسفات والسترات حيث ان الكيزينات لها القابلية لتثبيت المستحلب وتحت تأثير الكالسيوم فإن وجود الكالسيوم يحسن صفات او قابلية ثبات المستحلب بينما اضافة ايون السترات يقلل قابلية ثبات المستحلب فأن كيزينات الصوديوم في محلول كلوريد الصوديوم ذو قوة ايونية في اس هيدروجيني 7 الذي يعطي قابلية ثبات عالية للمستحلب.

13. اللزوجة: اللزوجة من الصفات الوظيفية المهمة في صناعة مركزات البروتين وتكون لزوجة الكيزينات مرتفعة جدا مقارنة إلى بروتينات الشرش، الكيزينات لزجة بدرجة حرارة اكثر من 20% مواد صلبة مما يصعب تداولها بشكل جاف، لزوجة الكيزينات تتأثر بواسطة تركيز الكيزين، القوة الايونية، الكالسيوم، الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وهناك تباينات فصلية في لزوجة الكيزين، لزوجة محاليل كيزينات الصوديوم تكون مرتفعة واقصاها في اس هيدروجيني 7 حيث له علاقة طردية مع التركيز وعكسية مع الحرارة، اللزوجة العالية تحدد التجفيف بالرذاذ، وكيزينات الصوديوم تمتص اكثر رطوبة من كيزينات الكالسيوم لذلك تملك لزوجة عالبية نسبيا الذي تصل مع زيادة الحرارة وزيادة الاس الهيدروجيني 7.

14. تكوين الرغوة: للكيزينات القابلية لتكوين رغوة ثابتة وهي من صفات الكيزين المرغوبة في القشطة المخفوقة والمارجرين وتكوين الرغوة يحدث نتيجة حجز الهواء داخل المحلول الكيزيني حيث يدخل الهواء نتيجة الخفق حيث تحاط الفقاعات بواسطة طبقة من الكيزين، عامل الخفق الجيد له صفتين هما سرعة تكوين الرغوة وقابلية ثباتها فالمستوى المنخفض لتحلل الكيزينات يزيد من تكوين الرغوة لكن يخفض من قابلية ثباتها وقابلية الخفق للعديد من المركبات مثل بروتينات الشرش اقل من الكيزين بسبب تلوثها مع مستويات منخفضة من الدهن أو بروتينات الشرش.

15. تكوين الهلام: هو صفة دخول أو حجز الماء في الجزيئة الحيوية وهو من الصفات المهمة للبروتينات لبعض التطبيقات مثل الكاسترد والجلي وهي صفة مهة في الكيزينات وتركيز 15% مواد صلبة يكون تركيب هلامي عند التسخين الى درجة حرارة تكوين التركيب الهلامي والذي تتراوح بين 15-25% مواد صلبة ومع اس هيدروجيني من 6-8 فالتركيب الهلامي بطئ التكوين عند التبريد الا انه يستعيد شكله عند التسخين ويعتبر كابا – كيزين مسؤول عن تكوين التركيب الهلامي.

16. صفة الخفق: تعطي كيزينات الصوديوم ريع مرتفع بينما ريع مركز بروتينات الشرش المحضر بطرق مختلفة يتراوح بين صفر – 760%.

17. الارتباط مع الحوامض والقلويات: قابلية او قدرة الحامض او القلوي للارتباط مع الكيزين تختلف بسبب عدم تجانس الكيزين فأن قابلية ارتباط الكيزينات مع الحامض هي 78، 66 و 85 مول من الحامض لكل من الفا، بيتا وكابا- كيزينات على التوالي بينما قابلية الارتباط مع القاعدة هي 198، 150، 96 على التوالي لكل 10 غم من البروتين.

18. الارتباط بالماء: تختلف البروتينات في الحليب بقابليتها للارتباط مع الماء، فأن امتصاص الماء بواسطة الترسيبات المشتركة الذي تختلف من 111- 345 غم\100 غم من البروتين مقارنة مع الكيزين الحامضي115غم وكيزينات الصوديوم 295 غم وكيزينات الكالسيوم 159غم.

19. الانحراف الضوئي: محاليل الكيزين تدور الضوء المستقطب في الاتجاه اليساري والانحراف الضوئي للكيزين تختلف مع العينات المحضرة في طرق مختلفة ومع المذيبات فالانحراف الضوئي يساوي -81,7 في محلول 2% كيزين وفي 10% محلول خلات الصوديوم بينما التجاري يتـرواح بين -70 الى -90 درجة حيث يقدر الكيزين في 1% محلول في محلول منظم من veronal واس هيدروجيني8,4 وقوة ايونية هي0,1 فالقيمة هي -105 درجة للكيزين و87,4-90,5 للالفا كيزين و-125درجة للبيتا - كيزين و132 درجة لكابا - كيزين.

20. الاستقطاب: عند معاملة الكيزين مع محلول قلوي مخفف ثم حضن المحلول على درجة 37 م تقل درجة الاستقطاب الضوئي وتصل الى النصف من قيمتها قبل المعادلة وقد فسر داكن سبب تلك الظاهرة هو تغير في روابط الببتيد للبروتين من نوع كيتو-اينول كما ان معاملة الكريم بالقلوي يسبب تغير في تركيب الكيزين عند التحلل المائي.

21. قابلية الذوبان: قابلية ذوبان الكيزينات منخفض مقارنة الى بروتينلات الشرش الا انه يذوب في المحاليل السائلة من الحوامض والقلويات ويتوقف مقدار الذائب منها على الاس الهيدروجيني للمذيب عند المحاليل الحامضية وعند الطرف الحامضي من نقطة التعادل الكهربائي للكيزين فأن الكيزينات خالية تماما من العناصر المعدنية بينما المحاليل القلوية تكون مركبات تحتوي على المعادن للقاعدة او الاملاح القاعدية ويكون الكيزين ذائب في حامض الفورميك، اللاكتيك والبيروفيك. تخفيف تلك المحاليل بالماء يؤدي الى ترسيب الكيزين ويكون ذوبان الكيزين في حامض الفوسفوريك والفينول الضعيف وكذلك يذوب في مخاليط معينة من الماء والمذيبات العضوية لان تلك المذيبات ليس لها القدرة على اذابة الكيزين وبصورة عامة فأن تخفيف المحاليل بالماء تزداد قدرتها على ترسيب الكيزين، فأن نقطة التعادل الكهربائي للكيزين بوجود

املاح متعـادلة في المحلول في اس هيدروجيني من 4 – 5، فأن قابلية ذوبان الكيـزين في الماء ففي نقطة التعادل الكهربـائي هـي0,05غـم\لـتر بدرجـة 5 م ، 0,11 غـم \ لـتر بدرجة 25 م، الكيزين الحامضي او المنفحـة يكون غير ذائب بالمـاء الا انه كيزينـات الصوديوم والبوتاسيوم تملك قابلية ذوبان عالية بينما كيزينات الكالسيوم تكون محلول معلق وهي غير ذائبة في اس هيدروجيني من 3-5.

حبيبات الكيزين Casein micelles

يوجد الكيزين بحالته الاصلية بشكل جزيئة معقدة او حبيبـات تحتوي كالسيوم، فوسفيت غير عضوي، مغنيسيوم وسترات بالاضـافة الى بـروتين كيـزيني في الحليـب ويتكـون الكيـزين كيمياويـا مـن 94% بـروتين و6% معـادن هـي ايونـات الكالسـيوم، المغنيسـيوم، الفسفور والسترات وتتركب جزيئات الكيـزين الحبيبي مـن وحـدات كرويـة صـغيرة تختلـف في حجـم الحبيبـات بـين 30 و300 ملـي ميكـرون ويتـاثر حجـم او قطـر الحبيبـات بواسـطة الكالسيوم الذائب الكلي ونسبة كابا-كيزين في الكيزين الكلي، ولتركيز السترات علاقـة غـير مباشرة مع قطر الحبيبة الا ان الكالسيوم الايوني وقابلية الثبات الحراري لاعلاقة لها مع حجم الحبيبة ويمكن عزل وتحليل الكيزين الحبيبي من الحليب الكلي عن مكوناته الا انه لايمكن ايجاد الكالسيوم والفوسفات غير العضوي المرتبط بالضبط مع الكيزينـات وهـذه الحبيبـات محاطـة بالكيزينات لتكوين الحبيبة ويمكن تكوين حبيبات الكيزين امـا بواسـطة مجـاميع الفوسـفيت او مجاميع الامين في الموقع ابسيلون في الحامض الاميني اللايسين وسعة الكيزين للارتباط مع الماء يعتمد على نوعية حبيبات الكيزين الذي اقترحا بأن الحليب يحتوي كميـات قليلـة مـن واحد او اكثر مـن الكيزينـات في الجزيئـة الاحاديـة والـذي تكون في حالـة تـوازن مـع الشـكل الحبيبي والارتباط بين اجناس الكيزينات الحرة واجناس الحبيبات مختلفة الاحجـام مثـل الفـا-اس-1- كيزين، الفا -اس -2- كيزين وبيتا كيزين 85% من الكيزين الكلي وهي تترسـب بواسطة الكالسيوم بتركيز اكثر من 6 ملي مول بدرجة حـرؤارة اكثـر مـن 20 م لأن الحليـب يحتوي تقريبا 30 ملي مول كالسيوم\لتر من الحليب وتترسب معظـم الكيزينـات الموجـودة في الحليب فان كابا كيزين يكون ذائب في تركيـز مرتفـع مـن الكالسـيوم ويتفاعـل مـع او يثبـت الكيزينـات الحساسـة للكالسـيوم مـن خـلال تكـوين حبيبـات الكيـزين وحبيبـات الكيـزين جزيئات غروية دائرية مع معدل قطرها 120 نانوميتر ومدى 50- 600 نـانوميتر ومعـدل كتلة الجزيئة 100000000 دالتون وهناك حوالي 5000 جزيئة كيزين ذات كتلة من 20 – 25 كيلودالتون وتحتوي الجزيئات 94% بروتين و6% اجناس غير بروتينية بصورة خاصـة

الكالسيوم والفوسفات مع كمية قليلة من المغنيسيوم والسترات وكميات نادرة من المعادن الاخرى وهذه تسمى فوسفات الكالسيوم الغروية وتحت بعض الظروف توجد في الحليب بشكل مرتبط الى حوالي 2 غم ماء\غم بروتين وهناك حوالي 10^{15} جزيئة \ مل مع مساحة سطحية 5×10^{4} سم^{2} (جدول– 73) وبسبب المساحة السطحية الكبيرة جدا فإن صفات السطح للحبيبات من العوامل المهمة جدا وهناك العديد من النماذج المقترحة للحبيبات الكيزين الا ان اكثرها انتشاراً هي الذي تدعم الوحدات الفرعية المقترحة من قبل مور.

نماذج حبيبات الكيزين Models of Casein micelles

تلعب الأشكال الوراثية للكيزينات دوراً مهماً في تكوين حبيبة الكيزين وان الشكل A من ألفا – أس –1 كيزين يمثل حذف أحماض أمينية من التسلسل حوالي4% من ألفا – أس – كيزين مما تغير صفات الحليب الحاوي تلك الشكل الوراثي الذي يسبب مشاكل تصنيعه مما يعطي منتوج رديء وبسبب تجمع الكيزينات وتجمع أو تكون تجمعات للكيزين الكلي الذي تعتمد على التركيز والأس الهيدروجيني والقوة الايونية فأنه يحصل التجمع مع معظم الأجزاء المحبة للدهن من جزيء الكيزين الذي تكون

جدول (73) صفات حبيبات الكيزين

الصفة	القيمة	الصفة	القيمة
القطر	120 نانوميتر	المساحة السطحية	8×10^{-10} سم^{2}
الحجم	2.1×10^{-15} سم^{2}	الكثافة	1.0632 غم\مل
الكتلة	2.2×10^{-15} غم	محتوى الماء	%63
اضافة الماء	3.7 غم \ غم بروتين	Voluminosity	44 سم^{3} \غم
الوزن الجزيئي مائي	1.3×10^{9} دالتون	وزن جزيئي لامائي	5×10^{8} دالتون
عدد السلاسل الببتيدية	5×10^{3}	عددالجزيئات \ مل حليب	$10^{14} \times 10^{16}$

مطمورة أو مخفية بينما الأجزاء المحبة للماء تكون باتجاه الخارج وتحتوي معظم المجاميع الحامضية(الكربوكسيليك والفوسفوريك) وقليل من المجاميع القاعدية، ارتباط الكيزين يؤدي إلى توازن بين الجزيئات الحرة والمرتبطة فان تلك التجمعات تعرف بالوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين الذي تحتوي جزيئات كيزين مختلفة الذب لاتكون متماثلة في التركيب مما تجعل النسبة الجزيئية للكيزينات الأساسية: α_{s1}-cn: $(\beta+\alpha)$: κ-cn α_{s2} –cn

هي2:3:8:8، التباين في النسبة وخاصة كابا- كيزين والفروقات في كمية الكربوهيدرات والفسفور في كابا- كيزين والفا-أس-1- كيزين، يوجد كابا- كيزين في الحليب بشكل جزيئات متعددة تحتوي وحدات فرعية مرتبطة معا بواسطة أواصر تساهمية (روابط كبريتيد ثنائية) الذي تكون أساسية لنوعين من الوحدات الفرعية مع أو بدون كابا – كيزين، زيادة الكالسيوم الايوني يزيد الارتباط للوحدات الفرعية إلى الحبيبات بوجود الفوسفات، كذلك فان فوسفات الكالسيوم تعمل كعوامل رابطة ونوع الروابط فيها غير معروف حيث تسبب تجمع يؤدي إلى تكوين تركيب هلامي، الطرف الحامضي من كابا – كيزين يكون محب للماء وخاصة الجزيئات الحاوية كربوهيدرات فإن الوحدات الفرعية مع كابا – كيزين يحصل لها تنافر بسبب تماثل الشحنات السالبة فيها لذلك مما يعطي حبيبة كيزين ذو سطح شعري حيث إن تلك الشعيرات تكون مرنه وذو حركة براونية وسمك الشعيرة حوالي 5 نانوميتر ويوجد جزء قليل من كابا – كيزين داخل الجزيئة ويمكن وجود عدد قليل من الحبيبات الكبيرة ذو الحجم 800 نانوميتر في القطر فإن العدد الكبير من الجزيئات الصغيره له علاقة بالوحدات الفرعية الذي تتألف من 1-2% من الكيزين الكلي بدرجة حرارة الغرفة وهناك أشكال مقترحة من حبيبات الكيزين الذي يمكن تقسيمها إلى ثلاث مجاميع هي:

1. نماذج النوية المغطاة Coat-core models
2. نموذج التركيب البنائي الداخلي Internal structure model
3. تجمع الحبيبات الفرعية Aggregation of submicelles

نماذج النوية المغطاة

أ. نموذج وو Waugh: هذا النموذج مبني على أساس قابلية ذوبان الكيزينات في محاليل الكالسيوم الايونية وهو تكوين معقدات ذات وزن جزيئي منخفض من ألفا – أس – 1 – كيزين وكابا – كيزين في غياب الكالسيوم إلا انه عند إضافة أيونات الكالسيوم فأن ألفا – أس كيزين وبيتا – كيزين تكون جزيئة أحادية مع فوسفات مشحونه تحتوي عقده الذي يحصل لها تجمع لحجم محدود لتكوين نواة للكيزينات وبوجود معقدات من ألفا – أس –1- كيزين وكابا – كيزين ذو وزن جزيئي منخفض فأن ترسيب الكيزين يمنع بواسطة تكوين طبقة أحادية من تلك المعقدات الذي تغلف النوية فأن تلك الغطاء هو كابا كيزين الذي ينتشر على السطح وسمك الغلاف يعتمد على كمية الكابا– كيزين المتوفرة وفي غياب كابا – كيزين فان ألفا – أس – 1 – كيزين

وبيتا – كيزين تتجمع وتترسب من المحلول حيث أن النوية مكونه من ألفا – أس – كيزين وبيتا – كيزين مغطاة كليا بواسطة كابا – كيزين لتحميها من الترسيب بواسطة الكالسيوم حيث أن الإنزيمات تملك حبيبات الكيزين تقريبا بنفس السرعة وفي هذه الحالة فإن فوسفات الكالسيوم الغروية الذي تربط الحبيبات معا لا تؤخذ بنظر الاعتبار وتحتوي الحبيبات الصغيرة اكثر كابا كيزين من الحبيبات الكبيرة حيث يرتبط الفا –اس – كيزين من خلال قوى محبة للدهن الذي تساعد في ثبات النظام الغروي.

ب. نموذج باري -كارول Parry & Carroll: يشير إلى إمكانية وجود كابا – كيزين على السطح، حيث يشير إلى أن تركيز قليل أو لا يوجد كابا – كيزين على السطح لحبيبة الكيزين لان كابا – كيزين يعمل كأساس لتكوين نويات الذي حولها الكيزينات غير الذائبة بالكالسيوم تتجمع ومن ثم تثبت بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية حيث يشير أن عمل الرنين على حبيبة الكيزين هو أن كابا – كيزين المصل يستطيع أن يترسب خلال التخثر بسبب تكوين جسور بين الحبيبات بواسطة الفوسفات الغروية وطبقا لتلك المقترح فان كابا – كيزين يكون غير منتظم ومبني على أساس أن كابا – كيزين يكون نوية.

نماذج التركيب البنائي الداخلي: هذا النموذج مبني على أساس صفات معينه ومعروفة من مكونات الكيزين الذي تكون التركيب الداخلي:

أ. نموذج كارنير- دوماس Garnier & Dumas: يشير بان كابا – كيزين هو حجر الأساس لتكوين حبيبة الكيزين الذي تتألف من ثلاث جزيئات من كابا- كيزين ترتبط الثلاث سلاسل من ألفا- أس-1- كيزين وبيتا- كيزين الذي يشع من كابا- كيزين برعم بشكل Y وهذه السلاسل من ألفا- أس- 1- كيزين وبيتا – كيزين ترتبط مع كابا- كيزين لتكوين تركيب إسفنجي أو مسامي مفتوح الذي لا يملك تركيب ألفا- حلزون أو تركيب ثانوي بسبب نزع الطرف الحامضي للأحماض الأمينية من كل الكيزينات بواسطة كاربوكسي ببتيديز A مع حدوث ارتباط كبريتيد ثنائي في الجزيئة الثلاثية لكابا- كيزين مما يكون تجمع ولا يظهر أي دور لتداخل كيزينات الكالسيوم في هذا الشكل بينما فوسفات الكالسيوم الغروية تلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين حيث أن كابا – كيزين لا يظهر على السطح.

ب. نموذج روز Rose: يتألف من بلمرة بيتا – كيزين كأساس لتكوين حبيبة الكيزين، فأن الجزيئة الأحادية من بيتا – كيزين يحصل لها ارتباط ذاتي لتكوين جزيئات متعددة

الذي معها يرتبط ألفا – أس – 1 – كيزين وكابا – كيزين بواسطة أواصر محبة للدهن الذي تدعم بواسطة جسور من فوسفات الكالسيوم الغروية حيث يحصل ارتباط بيتا – كيزين مع كابا – كيزين الخارجي مع وجود كمية قليلة من كابا – كيزين في الموقع الداخلي للحبيبة مما يحصل دمج فوسفات الكالسيوم الغروية مع الوحدات الفرعية الأساسية للحبيبة مما تساعد في تثبيت حبيبة الكيزين وبذلك تلعب فوسفات الكالسيوم الدور الأساسي في ثبات الحبيبة ووجد بان ألفا – أس – 1 – كيزين وبيتا – كيزين تكون أساسية لتكوين الحبيبة وان كل وحدة فرعية مكونة من جزيئات من بيتا كيزين الذي اليها يرتبط الفا –اس – كيزين بواسطة قوى محبة للدهن من كابا كيزين مرتبطة مع بعض جزيئات الفا –اس مما يمنع ذلك من تفكك المعقد

نماذج الوحدات الفرعية Subunit models

الصنف النهائي للنماذج الذي يتم مناقشتها هو التركيب للوحدات الفرعية المقترح لحبيبة الكيزين لنموذج مور الذي يقترح بأن الجزيئات الاحادية مكونة من حبيبات فرعية ذات وزن جزيئي 5×10^6 دالتون الذي ترتبط معا بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية ومحاطة ومثبته بواسطة طبقة سطحية غنية في كابا – كيزين ومع بعض الكيزينات الاخرى مثل الفا–اس –1– كيزين وبيتا – كيزين وكابا – كيزين الذي يحصل تجمعها بواسطة الكالسيوم الى وحدات فرعية صغيرة بنفس نموذج Waugh وآخرون الذي اوضح بأن الحبيبات ذات اقطار حوالي 30 نانوميتر حيث يتم تثبيت الوحدات الفرعية بواسطة اواصر هيدروجينية وجسور كيزينات الكالسيوم وهذه الوحدات الفرعية يحصل تجمعها بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية وحجم الوحدات الفرعية المقترح من قبل مور لحد ما اكبر من الذي اقترحا بأن اقسام حبيبات الكيزين تحتوي جزيئات قطرها 10 نانوميتر وهذه الجزيئات منتظمة في الحجم وان حبيبات الكيزين تتكون من وحدات فرعية صغيرة ونموذج Holt والذي يقترح بأن الكيزينات الحساسة للكالسيوم مرتبطة بواسطة بلورات دقيقة من فوسفات الكمالسيوم الغروية ومحاطة بواسطة طبقة من كابا كيزين مع منطقة في الطرف الكربوكسيلي ويقترح وجود وحدات فرعية من معقد كيزينات الكالسيوم مكونة من نواة داخلية من الفا –اس – كيزين وبيتا كيزين وطبقة خارجية غنية في الفا –اس – كيزين وكابا كيزين وترتبط هذه الوحدات بواسطة ارتباط الكالسيوم وروابط السترات وفوسفات الكالسيوم الغروية بين فوسفات الكالسيوم ومجاميع الكربوكسيل.

القوى المسؤولة عن قابلية ثبات حبيبة الكيزين

معقد الحليب الغروي يتركب من خليط من بروتينات غير ذائبة بالكالسيوم المثبتة بواسطة بروتينــات ذائبة بالكالسيوم الذي يتشقق بواسطة الرنين مما يحدث عدم ثبات للغروي الذي يؤدي إلى تختر الحليب فأن ألفا – أس – كيزين مع بيتا – كيزين تكون غير ذائبة بالكالسيوم بينما كابا – كيزين لا يذوب بالكالسيوم وهي قوى تكون مسؤولة عن ثبات تركيب الحبيبة وحبيبة الكيزين تحت الظروف الطبيعية تسلك قابلية ثبات عالية فان تعرضها إلى معاملات حرارية قبل حدوث تجمع حراري يحصل تركيز الحبيبات بواسطة التبخير، الترشيح العالي وجميع تلك العمليات لا تؤثر على الحبيبات بعد استعادة الظروف الأصلية، فأن الحبيبات لا تظهر أي تغير ولكن يحصل لها عــدم ثبات بواسطة عمل الأنزيمات وخاصة الرنين الذي يكون الصفة الأساسية في صناعة الجبن، قابلية ثبات المعلق الغروي تقدر بواسطة القوى الذي تعمل بين الحبيبات ويمكن التمييز بين ثلاث أنواع من التداخلات هي التجاذب بسبب قوى فان در فال، التنافر بسبب القوى الكهربائية وقوى بسبب الامتصاص للجزيئات الكبيرة الذي تؤدي إلى تجاذب أو تنافر الجزيئات، قوى فان در فال هي قوى تجاذب وعملها يحصل لمسافة معينه من سطح الجزيئة ويتوقف على حجم الجزيئة، القوى الكهربائية بسبب التداخل للطبقات المزدوجة الكهربائية المحيطة بالجزيئات مما تؤدي إلى التنافر ويحصل التنافر بسبب تشابه الشحنات على سطح الجزيئات وتعتمد على سمك الطبقة المزدوجة وتقدر بواسطة الشحنه السطحية للجزيئة والنوع الثالث من القوى هي التي لها علاقة مع تداخل الجزيئات الطويلة السلسلة الممتصة على الجزيئة والذي تؤدي إلى ثبات الحبيبة حيث تكون ناتجة عن ارتباط جزيئتين ومن تلك القوى المسؤولة عن ثبات الحبيبة هي التداخلات أو التفاعلات بين الأحماض الأمينية المحبة للدهن، التداخلات أو التفاعلات الكهربائية، التركيب الثانوي والثلاثي للأواصر الهيدروجينية، أواصر الكبريتيد الثنائية وفسفات الكالسيوم الغروية.

1. **التداخلات المحبة للدهن Hydrophobic interactions**: الكيزينات من بين معظم المواد المحبة للدهن من كل البروتينات وثبات حبيبات الكيزين يتضمن التداخلات المحبة للدهن ويحفز ارتباط كل الكيزينات بواسطة زيادة درجة الحرارة مما يشير ذلك إلى تحسين التداخلات المحبة للدهن هو البرولين الذي يقلل من الصفات المحبة للدهن عندما يرتبط إلى المناطق غير القطبية من البروتين وبسبب تفكك جزئي لحبيبات الكيزين، اليوريا اكثر فعاليه من الاوكزالات في تفكك حبيبات الكيزين

وأهمية التداخلات في ثبات الحبيبات والتغيرات في التركيب البنائي للماء الذي يحيط الجزيئات غير القطبية الذي تلعب دوراً مهماً في تكوين التداخلات المحبة للدهن وفي تقدير الطاقة الحرة للمحلول عندما المذيبات غير القطبية تذوب في الماء فهي تحوير من التركيب البنائي للماء تجاه تكوين البلورات ويكون الماء طبقة ثلجية حولها، التاصر الهيدروجيني للماء مع المواد المذابة المجاورة يزداد عن معدله في الماء المنقى حيث ان المجاميع غير القطبية ترتبط مع بعضها البعض الآخر بدلا من بقائها محاطة بجزيئات الماء وتحدث التداخلات المحبة للدهن عند ارتباط المجاميع غير القطبية مع بعضها والصفة الفريدة للتداخلات المحبة للدهن تعتمد على نوع المذاب حيث يحصل ترتيب للبروتينات في المذاب الذي تتأثر بقوة بواسطة التداخلات مع البروتينات مما يؤدي ذلك إلى انطواء البروتينات وقابلية ثباتها مرتبط مع التداخلات ويعتمد موقع التوازن لقوى الجزيئات على تغير الطاقة الحرة ومن العوامل المهمة الذي تؤثر على التغيرات في التركيب البنائي للماء هو قابلية ثبات التداخلات المحبة للدهن والتداخلات المحبة للدهن اضعف من معظم التداخلات الأخرى للبروتين وهي اقل تخصص من التداخلات الأخرى وعدد ونوع السلاسل الجانبية الذي تساهم في تكوينها وهذه التداخلات تؤدي إلى ارتباط غير صحيح عند غياب الازدواج السطحي وتحدث التداخلات المحبة للدهن بسبب وجود أحماض أمينية قطبية الذي لا ترتبط إلى الماء بل تتداخل مع المجاميع القطبية الأخرى حيث أن كمية قليلة من طاقة التثبيت يحصل عليها لكل جزيئة منتوله من المذيب وهذه التداخلات تكون حساسة لدرجة الحرارة واقل مما يكن هي 5م واقصى ما يكن بدرجة حرارة عالية فإن طبيعة التداخلات بين الأواصر المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في قابلية ثبات البروتين وهي تلك القوى الذي تحدث بسبب انخفاض ارتباط الماء بالبروتين نتيجة الأحماض الأمينية القطبية الذي ترتبط مع مجاميع قطبية أخرى فأن المجاميع المحبة للدهن تتجمع في ألفا – أس – كيزين بالإضافة إلى كابا – كيزين لذلك فان ألفا – أس – كيزين، بيتا – كيزين وكابا – كيزين تكون خارج حبيبة الكيزين بدرجة الحرارة المنخفضة حيث تقل طاقة ثبات الأواصر المحبة للدهن مع انخفاض درجة حرارة مما تكون قادرة للانتشار خارج الحبيبة ولذلك فان بيتا – كيزين ولدرجة قليلة كابا – كيزين والفا – أس–1- كيزين الذي يمكن نزعها من الحبيبة بدرجة 1م ويعتمد التداخل للشكل الوراثي A من ألفا – أس– كيزين على درجة الحرارة العالية بسبب حذف الأحماض الأمينية لغاية 13 الذي اغلبها تكون قطبية مما تجعل الشكل A قريب إلى بيتا – كيزين في توزيع الشحنه فالصفات الفيزياوية وقابلية الذوبان للشكل A من ألفا- أس–1- كيزين تماثل

الشكل B من بيتا – كيزين وحذف الأحماض الأمينية لا يسمح لتكوين أواصر ايونية للالفا– أس–1– كيزين وكذلك فأن البروتين يكون أقل ثبات للحرارة والبرودة وظروف التصنيع فإن وجود البرولين يقلل من قابلية حبيبة الكيزين للارتباط بالماء عندما ترتبط إلى المناطق غير القطبية وبسبب تفكك جزئي لحبيبة الكيزين كما أن اليوريا اكثر فعالية من الاوكزالات في تفكك حبيبة الكيزين لذلك فإن التداخلات بين القوى المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين وهذه الصفة ناتجة عن مكونات الكيزين المختلفة وليست بسبب طبيعة المكونات.

2. **التداخلات الالكتروستاتيكية:** تعزى التداخلات الايونية إلى قابلية ثبات البروتينات أحادية الجزيئة وعند الازدواج الايوني مثل تكوين جسور الفوسفات – الكالسيوم- الفوسفات في الكيزين والذي تثبت التركيب البنائي الرباعي للبروتين وارتفاع محتوى المجاميع الحامضية الذي تزيد من سعة ارتباط الكالسيوم وتزيد من الروابط العرضية وتستطيع حبيبات الكيزين الطبيعية من التقارب مع بعضها وان قوى فان در فال تعتمد على الفروقات في القطبية للجزيئات الفردية والوسط المحيط منخفض نسبيا لحبيبات الكيزين بسبب المسامية وانخفاض التنافر الكهربائي ويحصل امتصاص الكالسيوم والمغنيسيوم والفوسفات والسترات على حبيبات الكيزين الذي يمكن إزالتها بواسطة الترشيح الهلامي والذي تبين ثلاث مناطق مميزة هي الأيونات الممتصة والمعادن المرتبطة والكيزينات، فإن كل السترات، 22% من الكالسيوم، 50% من المغنيسيوم و 47% من الفوسفات في الحبيبات الذائبة يمكن إزالتها بالترشيح الهلامي، الأواصر الايونية بين الأحماض الأمينية الكربوكسيلية ذو الشحنه السالبة والمجاميع المشحونة بالشحنه الموجبة لها تأثير على قابلية ثبات البروتين كما أن القوى الكهربائية بين الأحماض الأمينية الكربوكسيلية والأيونات الثنائية المعدنية تسبب ثبات التركيب البروتيني، فالكالسيوم يزيد الثبات الحراري ونشاط التربسين ومن الصعب تقدير الأواصر الايونية بين ألفا – أس – 1 – كيزين وبيتا – كيزين وكابا – كيزين في ثبات تركيب الحبيبة حيث أن محتوى الكالسيوم في الحليب 30 ملي مول فأن زيادة التركيز يؤدي إلى ترسيب ألفا – أس – 1 – كيزين وبيتا – كيزين بدرجة حرارة الغرفة حيث تلعب مجاميع الفوسفات دوراً مهماً في ارتباط الكالسيوم وازالة الفوسفات من ألفا – أس – كيزين لا يمنع ترسيب الكيزين بواسطة الكالسيوم.

3. **الأواصر الهيدروجينية:** عدد من البروتينات تثبت بواسطة تركيب ألفا الحلزوني بالإضافة إلى التركيب بيت لأن التركيب الثانوي يثبت بواسطة تكوين أواصر

هيدروجينيــة على طــول السلسلة الببتيدية فإن عدد من البروتينالت تملك تركيـب ثانوي ودرجة ثبات البروتيــن تعتمـد على تركيـب بيتـا والفـا الحلزوني ولكـن ليسـت جميع البروتينـات الثابتـه تحتـوي تلـك الأشكال، إن هنــاك تراكيـب عشـوائية تسـبب الثبات للبروتينات وتكوين التركيب ألفا الحلزوني وبيتا ويعتمد على السلسلة الجانبية للأحمـاض الأمينيـة وخاصـة البـرولين الـذي يحطـم تركيـب ألفـا الحلزونـي، فـأن تأيــن السلاسـل الجانبيــة والمـذيبات تلعـب دوراً مهمـاً في تكـوين التركيـب ألفـا الحلزونـي للكيزينات تمــلك قليل من التركــيب الثانوي، فأن درجة الثبـات للبروتيــن تعزى إلى تركيب ألفا الحلزوني وبيتا، الأواصر الهيدروجينيـة للحـامض الأمـيني المتـاين لهـا تـأثير قليــل لثبـات البروتينـات حيـث تسـبب ربـط الهيـدروجين إلى المـاء وكـــذلك أهميـة الهيدروجين للماء والحامض الأميني كما تحدث أواصر هيدروجينية تسبب ارتبـاط مائي مع ألفا – أس –1– كيزين.

4. **أواصر الكبريتيـد الثنائيـة:** يحصـل تكـوين تركيـب ثلاثـي للـبروتين بواســطة أواصـر الكبريتيد الثنائية بين الأحماض الأمينية السسـتائيين حيـث يحصـل ارتبـاط السلاسـل الببتيدية معا بواسطة أواصر كبريتيد ثنائيـة كما هو الحـال في كامـا– كلوبيـولين فـان الجسـور للكبريتيـد الثلاثيـة لا تسـبب تكـوين تركيـب ثنــائي وثلاثــي بـل تـؤدي إلى تثبيت الأشكال التركيبية فأن اللايزوزيم والرايبونيــوكليــز تحتـوي درجـة عاليـة مـن أواصر الكبريتيد الثابته وليست جميع البروتينات الثابته تحتوي أواصــر كبريتيد ثنائية فان كابا–كيزين يحتوي سستين أو سستائين حيث يحتوي مجموعـة سلفاهيدريل حـرة فان درجة الروابط العرضية للكبريتيــد الثنائيـة تحـدث في حبيبـة الكيـزين الـذي مـن الصعب تقديرها.

5. **فوسفات الكالسيوم الغروية:** مستوى الكالسيوم في الحليب الفرز من 30–32 ملي مول الــذي فيه 20–22 ملي مول بشكل كالسيوم غروي بينما 10 ملي مول يكـون ذائـب الذي منه 3 ملي مول يكون كالسـيوم ايـوني بينمـا الغـروي يكـون معقـد مـع سـترات، فوسفات أو بروتينات الشرش حيث يكــون معقد مع الفوسـفيت بشـكل اسـتر او مـع مجاميع الكربوكسيل لحبيبة الكيزين أو مع السترات أي أن 90% من محتوى الكالسيوم في الحليب يرتبط مع حبيبة الكيزين الذي يعــرف فوسـفات الكالســيوم الغرويـة وهـي تمثل فوسفات الكالسيوم الثلاثية مع الكالسيوم: الفوسفات بنسبة 5:1 وهناك شكلين مميزة من الأيونات المرتبطة مع حبيبة الكيزين الـذي تكـون إمـا خارجيـة بشـكل طبقـة دائمية مشحونه أو داخلية لا يمكن إزالتها بواسطة عمليـات الغسـل بسـهولة، حبيبـة الكيزين تكـون مسـامية حيـث أن الأيونـات تنتشـر في التركيـب المسـامي ويقـل تركيـز

فوسفات الكالسيوم الغروي للحليب في أس هيدروجيني منخفض من5-6,7 وفوسفات الكالسيوم الغروية غير ثابتة بسبب ظاهرة الادمصاص والنضوح، فأن فوسفات الكالسيوم الغروية ليست ثابته، بل تعتمد على الاس الهيدروجيني ودرجة التشبع للمحلول مع انها ثابته في قيم أس هيدروجيني 7، فأن مجاميع الفوسفوسيرين لكيزين هي الجوانب الأساسية للتداخل مع فوسفات الكالسيوم الغروية، فإن حبيبة الكيزين ذو وزن جزيئي 10^8 الذي تحتوي93,3% كيزين مع استر فوسفات 83% حيث توجد 2500 مجموعة فوسفيت استر وان 5000 مجموعة من فوسفات الكالسيوم الثلاثية تحتوي 70600 ذرة كالسيوم و30100 ذرة بشكل راسب فوسفات غير عضوية، ذلك يعني أن كل ذرة كالسيوم واحدة لكل مجموعة فوسفيت استر وحوالي 40% من المجاميع للفوسفات استر.يمكن أن ترتبط إلى$Ca_9(PO_4)_6$ والفوسفوسيرين، فأن نمو الحبيبات يصل أقصاه لتكوين حبيبات كبيرة تملك محتوى عالي من كابا – كيزين مقارنة إلى الصغيرة.

طبيعة الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين: يعتبر كاما – كيزين، ألفا – أس –1 – كيزين، ألفا – أس – 2 – كيزين وبيتا – كيزين مناطق ذات شحنات عالية تقع على الوحدات الفرعية لحبيبات الكيزين وهذه الوحدات تملك نسبة غير قطبية من سلسلة البروتين حيث أن الأحماض الأمينية الحامضية المشحونة تكون حساسة للكالسيوم ونسبة الكربوهيدرات المحبة للماء من كابا – كيزين تقع على سطح الحبيبات الفرعية مما تكون نواة غير محبة للماء تحاط بواسطة طبقة قطبية، كابا – كيزين يقع في مساحة واحدة من الحبيبة الفرعية، مناطق غنية ومناطق فقيرة بالفوسفات على السطح بالإضافة إلى المناطق المحبة للدهن والمناطق المحبة للماء، المناطق المشحونة بشحنات عالية من المناطق المحبة للدهن تنتج تركيب قطبي امفوتيري قادر لتكوين تجمعات صغيرة ، الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين تتألف من معقدات من ألفا – أس – كيزين مع بيتا – كيزين أو كاما – كيزين مع جزيئات متعددة من ألفا – أس – 1 – كيزين وبيتا – كيزين، الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين من نوع أس وبيتا كيزين تكون حساسة لأيونات الكالسيوم مما تكون منطقة نواة للحبيبة، بعض الوحدات الفرعية للحبيبة تحتوي فقط ألفا – أس – 1- كيزين وهي تقع في منطقة النوية للحبيبة بعضها الآخر يحتوي ألفا – أس–1– كيزين مع كابا – كيزين الذي تقع على السطح.

تجمع الوحدات الفرعية لحبيبات الكيزين: الفرق الرئيسي بين المناطق السطحية من ألفا– أس– كيزين وكابا– كيزين هي المجاميع الفوسفات تكون مرتبطة بالكالسيوم، الأواصر الايونية بين الوحدات الفرعية تنتج بواسطة ارتباط الكالسيوم مما تقلل من الشحنات السالبة والذي يزيد التداخلات غير المحبة للماء فالخطوة الأساسية لتكوين الحبيبة يتضمن ترسيب الوحدات الفرعية أولا الذي تحتوي اقل من 15% كابا – كيزين ثم ارتباط الوحدات لتنتج حد أدنى من الحبيبات يتالف الواحد منها على 14 وحدة فرعية ذات وزن جزيئي $3,5 \times 10^6$، وجود كمية كافية من كابا – كيزين على السطح يسمح لتكوين ونمو وزيادة حجم حبيبة الكيزين، عندما يكون محتوى كابا – كيزين 15% الذي يحتوي 4 جزيئات من كابا – كيزين و26 جزيئة من ألفا – أس– كيزين أو بيتا – كيزين فالوحدات الفرعية لها القابلية لتكوين حبيبة داخلية.

التركيب الكيمياوي لحبيبة الكيزين: يمكن توضيح التركيب الكيمياوي لحبيبة الكيزين في حليب الأبقار (جدول-74) حيث أن حبيبات الكيزين منتشرة بشكل غروي وترتبط حبيبات الكيزين مع الماء مما تكون جزيئات غروية إسفنجية تحتوي3,7 غم من الماء لكل غرام من البروتين وكمية قليلة من هذا الماء0,5 غم من الماء لكل غم من البروتين مرتبط إلى البروتين والمتبقي داخل الحبيبة ويتحرك مع الحبيبة وتتألف حبيبات الكيزين من وحدات فرعية ويمكن توضيح بعض الصفات الحسية للكيزين (جدول- 71) وتختلف حبيبات الكيزين في الحجم بسبب الصفات الفيزيوكيمياوية

جدول (74) التركيب الكيمياوي لحبيبات كيزيت الابقار.

المركب	غم\ 100 غم حبيبات	المركب	غم \ 100 غم حبيبات
الفا – اس-1-كيزين	35.6	صوديوم	0.1
الفا – اس-2-كيزين	9.9	بوتاسيوم	0.3
بيتا – كيزين	33.6	سترات	0.4
كابا – كيزين	11.8	حامض سياليك	0.3
كيزينات ثانوية	2.3	كالاكتوز	0.2
كالسيوم	3.9	كالاكتوزامين	0.2
فوسفيت	2.9	مغنيسيوم	0.1

وان 80% من حبيبــات الكيزين تملك قطر من 100 – 200 نـانوميتر مـع 95% بين 80 و440 نانوميتر وقد يصل القطر إلى 416 نانوميتر وتشكل الجزيئات الصغيرة الذي تكون اقل من 20 نانوميتر حوالي 80% من حبيبات الكيزين الكلية ويكون الحجـم اقـــل من 3% من حجم الجزيئة الكلي.

تنظيم حجم حبيبة الكيزين: يكون نمو الحبيبة محدود بواسطة التركيـز في السطح للحبيبات الفرعية الغنية بالكابا- كيزين فالوحدات الفرعية الفقيرة في كابا – كيزين ويحصل تغير في معدل التركيب للوحدات الفرعية المتبقيـة إلى جهـة الجـزء الأكـبر مـن كابـا – كيـزين فالوحدات الفرعيــة مع محتوى الكيزين منخفض يكون حبيبات صغيرة لكن السـطح الغـني في كابا – كيزين يصل نصف قطـر صغير ثـم يـزداد بعـد ذلـك فالحبيبـات الفرعيـة مـع نسـبة مئوية من المناطق السطحية للمجاميع المحبة للـدهن يكون غير ثابت للتجمـع معـا وعلـى سطح الحبيبات فإضـافة أو دمج كابـا – كيـزين إلى الوحـدات الفرعيـة يقلـل مـن التفـاعلات للمجـاميع المحبـة للدهـــن السـطحية ممـا يعطـي حبيبـات صـغيرة إضـافة ألفـا – أس –1– كيزين إلى الحبيبات يخلق مسامات محبة للـدهن كـثيرة ممـا يزيـد مـن حجـم حبيبـة الكيـزين، للمجاميع المحبة للدهن السطحية مما يعطي حبيبات صغيرة إضافة ألفا – أس –1– كيزين إلى الحبيبات يخلق مسامات محبة للدهن كثيرة مما يزيد من حجم حبيبة الكيزين.

طبيعة حبيبة الكيزين: طبيعة المسـامية لحبيبـة الكيـزين ناتجـة عـن محتـوى المـاء المرتفع ثم التقلص عند التجفيف تحت تفريغ وتفكك جزئي لمكونـات الكيـزين بـدون تغـير في أقطـار حبيبات الكيزين وزيادة كاملة للطرف الحامضي مـن جزيئـة الكيـزين ذو الأبعـــاد الجزيئية4 x 4,4 x 5,4 نانوميتر الذي يستطيع إنزيم كاربوكسي ببتيديـز ان يخترق تلـك القنوات في الحبيبة حيث أن وقت انتشاره خـلال الحبيبـة ذات قطـر 100 نـانوميتر هـو 10^{-4} الى 10^{-5} ثانية أما التحليل المـائي للبروتيـــن بواسطـة إنـزيم المنفحـــة يعتمـد علـى الحالـة الفيزياويــة للكيزين ومكونـات الـبروتين لنظـام الكيـزين تصـبح اقـل حساسـية إلى التحليـل المائي بواسطة إنزيـم المنفحـة مما تزيد درجة تجمـع الكيزينـات حيـث تحصـل تداخـلات بـين إلفا- أس-1- كيـــزين وبيتا- كيزيـن ففي حالة الكيزيـــن الذائب وحسـاسية ألفـا – أس – 1 كيزين وبيتـا – كيزين تقـــل من 10- 15 مرة مقارنة إلى المحاليل المفصولة، الحليـب الخـلي من الفوسفات الغروية تكون فيه حساسية بيتا – كيزين للتحليل المـائي تقـل قـليلا حيث أن ألفا-أس- كيزين يبين انخفاض في الحساسية وهناك ثـلاث روابـط حساسـة للإنـزيم في بيتا- كيزين جميعها قريبة من الطرف الحامضي والفا- أس- كيزين يملك سته من مجموع

سبع أواصر في نفس المنطقة لأن الطرف الحامضي خالي من التفاعل مع إنزيم كاربوكسي ببتيديز A مما يكون خالي من الروابط الحساسة لإنزيم الكيموسين، إزالة فوسفات الكالسيوم الغروية يجعل ألفا- أس- كيزين اكثر حساسية للكيموسين ويعتقد بان الحبيبات الفرعية مرتبطة بواسطة جسور فوسفات الكالسيوم بين جزيئات ألفا- أس- كيزين الذي تزيد حساسية حبيبة الكيزين.

تركيب سطح حبيبة الكيزين: التأثير الأولى للرنين على حبيبة الكيزين هو خفض اللزوجة وكبر الحجم voluminocity مما تسبب خفض في الوزن الجزيئي فقط وهذه التغيرات تشير بأن سطح الحبيبة غير كروي وتركيب الوحدات الفرعية للحبيبة ناتج عن السطح الذي لا يكون ناعم ولا كروي فالسلسلة الجزيئية الناتجة عن سطح الحبيبة يساعد في مناقشة كبر حجم voluminocity حبيبات الكيزين، انخفاض اللزوجة يناقش بواسطة نزع جزء من ماكروببتيد من كابا – كيزين، الحليب المعامل بالحرارة يسبب إزالة الترسيب للكالسيوم والفوسفات على السلاسل الجزيئية الشعرية من معقد كابا – كيزين وبيتا – لاكتوكلوبيولين.

حامض السياليك في حبيبة الكيزين: تمكن من تقييم توزيع كابا كيزين في الحليب الفرز على اساس تقدير حامض السياليك في حبيبة الكيزين المترسبة بواسطة الطرد المركزي حيث لوحظ ان محتوى حامض السياليك في حبيبة الكيزين يتناسب طرديا مع سرعة الطرد المركزي الفائق وعكسيا مع حجم الجزيئات لحبيبات الكيزين ووجد بان الكيزين الحبيبي اقل حامض السياليك من الكيزين الحامض وسبب الانخفاض هو سعة حبيبات الكيزين الذي ترتبط مع الماء ومحتوى الكالسيوم في حبيبة الكيزين المفقودة في الكيزين الحامض.

دور الكالسيوم في تركيب حبيبة الكيزين: يلعب دوراً مهماً في بناء حبيبة الكيزين بسبب تكوين جسور بين مجموعتين من الكربوكسيل للوحدات الفرعية المختلفة مما يساعد في ثبات حبيبة الكيزين لتكوين جزيئات متعددة بواسطة ربط مجموعتين من الكربوكسيل أو الفوسفات لنفس الوحدات الفرعية مما يساعد في تثبيط الحبيبة كما يلعب نفس الدور الفوسفات الثنائية لربط مجموعتين من الكربوكسيل خلال جسور الكالسيوم، فإن زيادة درجة الحرارة من 5 إلى 40 م يحصل تغير في قابلية ذوبان بيتا- كيزين لأن ارتباط ايونات الكالسيوم تسبب تغيرات في تركيب حبيبة الكيزين بسب المناطق الببتيدية الحامضية من ضمنها مجاميع الفوسفوسيرين في المناطق القطبية من ألفا-أس- كيزين وبيتا- كيزين.ارتباط الكالسيوم الايوني مع تلك البروتينات عامل مهم في تكوين حبيبة الكيزين إلا

أن المجاميع المشحونة من تلك البروتينات تحدد أو تقلل من حركة الأيونات المعاكسة، فإن ارتباط الكالسيوم الايوني إلى ألفا – أس – 1 –كيزين وبيتا – كيزين في أس هيدروجيني6,6 والقوى الايونية المختلفة ويمكن ان تقاس تجريبيا ونظرا صافي الشحنه في أس هيدروجيني6,6 هي-20,4 في0,04 مولار كلوريد الصوديوم للشكل α_{s1}-cn B و–13 لبيتا – كيزين، الكالسيوم يرتبط إلى مجاميع الفوسفيت حيث تشير إلى ان 8,5 غم ذرة من الكالسيوم مرتبطة لكل مول من الكالسيوم و 4,8غم ذرة كالسيوم لكل مول من بيتا – كيزين ومع ذلك فان 2 غم ذرة كالسيوم لكل مول من كابا- كيزين مع انه يحتوي فقط مجموعة فوسفوسيرين واحدة الارتباط الذاتي لالفا – أس – 1 – كيزين بسبب الحاله الكهربائية يجعل ألفا –أس – 1 – كيزين مسؤولة عن الترسيب للحليب، فان ألفا – أس –1- كيزين يكون ذائب كليا حيث ان اكثر من التركيز الحرج فإن قابلية الذوبان تقل مع غياب الفوسفات لذلك فان ألفا – أس –1- كيزين يمكن ترسيبة بين 6-8 ملي مول كالسيوم في تركيز فوسفات منخفض، فأن التجمع يتأثر في تركيز 2 مولار كالسيوم ايوني وعندما التركيز متوسط فأنه يستطيع تثبيت الحبيبة بشكل غروي أي ان الترسيب يحدث في تركيز فوسفات مرتفع بسبب عدم كفاية ألفا –أس –1- كيزين للمحافظة على قابلية الثبات إلا انه ارتباط الكالسيوم الايوني إلى الكيزين يخلق وحدات من الجزيئات الأحادية في ملية البلمرة حيث ان اثنان من ايونات الكالسيوم ترتبط الى مجاميع الفوسفوسيرين بينما الذي تليها ترتبط الى مجاميع الكربوكسيل حيث يحصل ارتباط 4-10 ايونات كالسيوم لكل جزيئه أحادية من ألفا- أس –1- كيزين.

دور استرات فوسفات الكيزين: هناك ثمانية مجاميع فوسفيت ترتبط الى الحامض الأميني السيرين في ألفا-أس-1- كيزين وإزالة الفسفور من تلك الأحماض الأمينية يجعل الكالسيوم الايوني يؤثر على الترسيب الذي يحدث عن طريق مجاميع الكالسيوم غير الفوسفاتي ثم قدرة الكيزين لتثبيته بواسطة كابا- كيزين من الترسيب بوجود الكالسيوم الايوني بسبب انخفاض قابلية الارتباط كما تقل قابلية الثبات وتكوين حبيبة الكيزين بسبب تفكك ألفا-أس-1- كيزين وكابا- كيزين ذلك يشير الى ان عدد مجاميع الفوسفيت يكون ضروري للحبيبة لكي تبقى منتشرة في الوسط، الفسفرة الكيمياوية للكابا – كيزين له تأثير على قابلية الثبات فإن التركيز المنخفض من الفوسفات لكابا- كيزين يكون أساسي لتكوين حبيبات ثابته، فان بيتا- كيزين يملك خمسة مجاميع فوسفيت ترتبط الى السيرين وهو يشبه لحد ما الى كابا- كيزين لانه يسلك سلوك امفوتيري القطبية لكن ليست له قابلية لتثبيت ألفا –أس –1- كيزين. بيتا – كيزين منزوع الفسفور

يكون ذائب بوجود ايونات الكالسيوم وله قابلية لتثبيت ألفا- أس-1- كيزين وهناك ثلاث صفات مهمة للبروتين لكي يثبت ألفا-أس-1- كيزين هي المنطقة المحبة للدهن الذي تساعد في التداخل مع ألفا-أس-1- كيزين، المنطقة المحبة للماء تعتبر عامل مهم للتفاعل مع الماء ومحتوى الفوسفات المنخفض لذلك فأن إزالة الفوسفات من بيتا – كيزين يقلل السرعة الذي فيها بيتا- كيزين يرتبط ذاتيا لكن لا يؤثر على الارتباط النهائي.

تخليق حبيبة الكيزين: يخلق الكيزين في الخلايا الإفرازية للغدد اللبنية بحالة متجمعة تجعل الكيزين بشكل كروي يتراوح في القطر بين 300 الى 3000 انكستروم حيث ان الوحدات الفرعية لكل الكيزينات في الحبيبة ذات وزن جزيئي عالي 10^8 حيث توجد قنوات داخل حبيبة الكيزين الذي تقبل الجزيئات الذي اقل من وزن جزيئي 36000 حيث يكون توزيع الوحدات الفرعية للكيزينات ألفا-أس-1- كيزين، بيتا – كيزين وكابا – كيزين تقريبا نفس في السطح وداخل الحبيبة حيث ان الحبيبات الايونية تتألف من 130 – 130000 وحدة فرعية تختلف في وزنها الجزيئي من 3×10^6 الى 3×10^9 وكل وحدة فرعية مؤلفة من سلسلة ببتيدية مفردة فإن وزن جزيئي 187- الى 24200 مما تجعل التركيب غير متماثل حيث يحتوى الحليب الفرز 7×10^{13} حبيبة لكل مل من الحبيبات الذي ترتبط مع الماء و2 غم ماء لكل غرام بروتين كماء مرتبط إلا ان الحجم الكلي 3,7 غم من الماء لكل غرام من البروتين حيث تتركب الحبيبات من وحدات فرعية كروية من 10- الى 20 نانوميتر في القطر وذات وزن جزيئي 2×10^6 حيث يحصل ارتباط الوحدات الفرعية بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية وهناك أشكال مختلفة من حبيبات الكيزين إلا ان أكثرها شيوعا هو نموذج Waugh الذي فيه الوحدات الفرعية تتألف من نوية من ألفا-أس-1- كيزين وبيتا – كيزين محاطة بغطاء من كابا-كيزين وكلاهما تملك منطقة مشحونه تحتوي كل مجاميع الفوسفيت بالإضافة الى ذلك غنية في المجاميع الحامضية والقاعدية وهذه المناطق المشحونة تحتوي كل مجاميع الفوسفيت الذي تكون حلقات حول الجسم لجزيئة الكيزين الاحادية، التركيب البنائي الأولى للكابا- كيزين يعطي حلقات تشبه مواد التنظيف مع منطقة طرفية أمينية محبة للدهن الذي تتفاعل مع المناطق المحبة للدهن في ألفا-أس- كيزين وبيتا- كيزين، الطرف الحامضي يكون محب للماء بسبب تركيب الأحماض الأمينية ويحتوي كربوهيدرات بينما الطرف الحامضي المشحون من كابا- كيزين له ميل قليل تجاه التداخل بين البروتين – البروتين، المناطق المحبة للدهن من الجزيئة الاحادية تكون متجهة نحو الداخل بينما المناطق المشحونة من ألفا-أس-1- كيزين وبيتا- كيزين والطرف الحامضي الغني بالكربوهيدرات من كابا- كيزين يكون متجه

الى الخارج أي السطح، التوزيع المتماثل لكابا- كيزين في الوحدات الفرعية من الحبيبة ناتج عن مناطق محبة وغير محبه للدهن عند السطح، تجمع الوحدات الفرعية من خلال التداخل بين المجاميع المحبة للدهن ناتج عن تكوين حبيبات مسامية ومن المتطلبات الأساسية لتركيب الوحدات الفرعية هي:

1. عدة آلاف من الوحدات الفرعية لالفا-أس-1- كيزين، بيتا-كيزين وكابا- كيزين تكون الحبيبات الأنبوبية.
2. الحبيبات تكون ذات تركيب إسفنجي مفتوح والذي يحتوي 2-3 غم من الماء لكل غرام واحد من البروتين.
3. ارتباط أواصر غير تساهمية بين الكيزينات أو الوحدات الفرعية للكيزين وهي ناتجة عن:

أ. بلمرة ألفا-أس-1- كيزين في خطوتين رئيسيتين هما تكوين جزيئات رباعية ومن ثم عدد من الجزيئات الرباعية لغاية 6 وحدات لتكوين سلسلة من جزيئات متعددة.
ب. تكوين جزيئات ثلاثية ذو وزن جزيئي 55000-60000 بسبب ارتباط الوحدات الوظيفية لكابا- كيزين.
ج. قدرة بيتا- كيزين لتكوين سلسلة مستقيمة من الجزيئات المتعددة.
د. وحدة فرعية واحدة من ألفا-أس- كيزين أو بيتا- كيزين لها القابلية لتكوين معقد مع كابا- كيزين ، حيث ان المعقد الناتج من ألفا-أس-1- كيزين وكابا- كيزين يكون اكثر ثبات.

4. يعطي تركيب حبيبة الكيزين كابا-كيزين ذو دور أساسي إما في بناء الحبيبة أو في تخثر الحليب بواسطة المنفحة وتركيب الحبيبة يندمج مع الأيونات الثنائية والفوسفات أو السترات.

قابلية ثبات حبيبة الكيزين: هناك عدد من المعاملات المختلفة الذي تؤدي إلى تجمع الحبيبات مثل تغير الأس الهيدروجيني ومحتوى الأملاح حيث أن فقد قابلية الذوبان تعزى إلى علم الغرويات ويمكن أن ينعكس ذلك على استعادة البيئة الأصلية أو قد يؤدي إلى تغيرات كيمياوية في حبيبات الكيزين مثل إضافة المنفحة أو زيادة اللزوجة خلال الخزن، التخثر الحراري حيث أن تجمع الحبيبات في تلك الحالات يكون غير عكسي، بعض المعاملات

تسبب ذوبان حبيبة الكيزين وتجعل الحليب اكثر ثبات إلا انه لايمكن أن تجعلها كبيرة الحجم، فأن أي تغير بسيط في الظروف يغير من شكل حبيبات الكيزين ويجعل الحليب اكثر ثبات ولا يمكن أن يجعلها كبيرة الحجم ومن العوامل الأخرى أن الثبات الحراري يتأثر بعدد من العوامل والمعاملات الذي تؤدي إلى تغير في الحبيبات فالغليان لا يسبب تغيرات مهمة لمحلول الكيزين ويحدث ترسيب الكيزين في نقطة التعادل الكهربائي في أس هيدروجيني4,6 حيث يفقد صافي الشحنات ويكون جسور ملحية داخلية ثم تزيد الجذور المحبة للدهن الذي تجعل الكيزين غير ذائب، يمكن ترسيب الكيزين بواسطة الأملاح لان الكيزينات حساسة إلى الكالسيوم الايوني لأن الكالسيوم الايوني يسبب زيادة الصفة المحبة للدهن بسبب تكوين مجاميع فوسفات الاستر وقابلية الثبات تعتمد على تركيب الكيزين حيث تزداد مع زيادة نسبة كابا- كيزين، حبيبات الكيزين اقل ثبات من محاليل الكيزينات لأن الجزيئات تكون كبيرة نسبيا، فإن قوى تجاذب فان در فال تصبح مهمة والانخفاض في الطاقة التركيبية أو الشكلية عند التجمع اقل من الكيزينات، الحبيبات تكون ثابتة تحت الظروف الطبيعية للحليب الطازج وعندما تترسب بالطرد المركزي عالي السرعة فإنها تكون تركيب هلامي لكن التركيب الهلامي بعد انتشاره مرة ثانية في الراشح وان قابلية ثبات حبيبة الكيزين لها علاقة بالحجم وهناك فروقات في قابلية الثبات بين عينات الحليب الذي تكون ناتجة عن تغيرات فصلية، مرحلة الحلب، فردية الأبقار ثم فروقات في تركيب الكيزين، محتوى الفوسفات، الكالسيوم، حجم حبيبة الكيزين وحساسيتها للكالسيوم الايوني، جميعها تلعب دوراً مهماً في التغيرات؟

العوامل المؤثرة على قابلية الذوبان

1. **الأملاح:** لتركيز الملح تأثير على قابلية ثبات الحبيبة لان إضافة كلوريد الكالسيوم يزيد الكالسيوم الايوني وفوسفات الكالسيوم الغروية مما يخفض الأس الهيدروجيني إلا أن إضافة كلوريد الصوديوم يزيد من القوة الايونية ويقلل من محتوى فوسفات الكالسيوم مما يزيد من قابلية الثبات واضافة سترات الصوديوم يزيد من قابلية الثبات وتعمل فوسفات الصوديوم على خفض محتوى الكالسيوم الايوني وتزيد من محتوى الفوسفات في الحبيبات مما يوثر ذلك على الأس الهيدروجيني.
2. **الأس الهيدروجيني:** انخفاض الأس الهيدروجيني يؤدي إلى ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية وانخفاض في كبر الحجم voluminocity عند أس هيدروجيني اقل من 5,5 يؤدي الى زيادة حجم الحبيبات مما يسبب فقد في الطاقة السطحية وزيادة طاقة زيتا الى

حوالي الصفر في أس هيدروجيني قريب من5,2 5 ومعظم الفوسفات الغروية يتم فقدها، انخفاض الأس الهيدروجيني يسبب ذوبان الفوسفات مع بداية ترسيب الكيزين وانخفاض طاقة زيتا وتملك فوسفات الكالسيوم الغروية شحنات موجبة في تلك المنطقة بينما يملك الكيزين شحنات سالبه في أس هيدروجيني قريب من 4,8 وكل الفوسفات تكون ذائبة في تلك المنطقة وفي أس هيدروجيني4,6، فأن قابلية الذوبان للكيزين قليلة جدا مما يحصل الترسيب.

3. درجة الحرارة: لها تأثير على قابلية الذوبان ففي درجة حرارة قريبة من الصفر لا يحصل تجمع للحبيبات لأن سرعة التجمع تعتمد على الظروف بسبب زيادة كبر الحجم وتزيد من التنافر وحساسية الكالسيوم الايوني مع انخفاض فوسفات الكالسيوم في الحبيبات وزيادة قابلية الذوبان مع انخفاض حجم حبيبة الكيزين إلا أن زيادة درجة الحرارة تؤدي العكس تماما لأن درجة الحرارة تؤثر على طبيعة التركيب الهلامي والترسيب المتكون بواسطة التحميض وانخفاض درجة الحرارة يعطي تركيب هلامي ضعيف.
4. المعاملة الحرارية للحليب: تلعب دوراً مهماً في بروتينات الشرش التي ترتبط مع حبيبات الكيزين وتغير السلوك للحبيبات عند التحميض أو إضافة المنفحة لأن الحرارة تؤثر على صفات حبيبة الكيزين.
5. سحب الماء: إضافة الايثانول الى الحليب يؤدي الى سحب الماء وتجمع الحبيبات مما يسبب انخفاض في كبر الحجم، فأن إضافة 50-70% ايثانول للحليب يسبب تنافر الحبيبات.
6. تداخل البروتينات: ثبات حبيبة الكيزين يتضمن تداخلات للبروتينات مما يزيد من حجم الحبيبات مما يزيد الضغط الازموزي الذي يزيد من ثبات الحبيبات
7. الشحنات: المجاميع القطبية لها تأثير على حبيبات الكيزين، فأن ثبات حبيبة الكيزين يعزى الى الشحنات السطحية بسبب المجاميع القطبية المشحونه وعدم الثبات يسبب توازن القوى الكهربائية بين الجزيئات فالايونات الموجبة تمتص بسرعة على السطح إلا إنها تخفض في حالة تخثر الحليب فان اللايزوزيم يكون غير ثابت حتى ولو كان يملك نفس العدد من الشحنات الموجبة والسالبة على جزيئة الكيزين كما أن ثبات حبيبة الكيزين يقل مع زيادة درجة الحرارة لأن الأيونات الموجبة تقلل وقت تخثر الحليب بالمنفحة بسبب زيادة قابلية ربط نشاط المنفحة مع كابا – كيزين وسرعة تجمع البروتينات حيث توجد هناك تداخلات تحدث بين بارا– كابا – كيزين ذو الشحنه الموجبة على حبيبة واحدة والمجاميع ذو الشحنات السالبة لالفا- أس – 1- كيزين وكابا- كيزين على الحبيبات الأخرى مما يؤثر على

تجمع الكيزينات أو ارتباط الكالسيوم الى الكيزين الذي يقل نشاطه عند تبريد الحليب بسبب تفكك فوسفات الكالسيوم الغروية من الحبيبات وانخفاض درجة الحرارة يزيد من كمية الكيزين المرتبط بالكالسيوم وانخفاض في صافي الشحنه السالبة للحبيبة كما تقل شحنه الحبيبات مع انخفاض الأس الهيدروجيني الى جهة نقطة التعادل مع ذلك فأن الحبيبة لا تتخثر في أس هيدروجيني4,6 تحت درجة حرارة 5م حتى ولو كان صافي الشحنات قليل جدا بسبب القوى الكهربائية.

عدم ثبات حبيبة الكيزين: حوالي 85% من الكيزين يكون غير ثابت في اكثر من 6 ملي مول كالسيوم ايوني، حبيبة الكيزين الطبيعية تكون ثابتة نسبيا إلا انه يقل ثباتها بواسطة عدد من المعاملات الذي تسبب فقد الثبات مما تخلق مشاكل خلال الخزن والتصنيع لمنتجات الألبان ومن تلك العوامل المؤثرة على قابلية الثبات لحبيبة الكيزين هي المواد المضافة، الأس الهيدروجيني المنخفض والايثانول والذي يكون أساسها مطبق في اختبار قابلية الثبات بالكحول للكشف عن الحليب الحامض، الأس الهيدروجيني المنخفض والكحول تسبب تخثر الحليب والسبب الآخر في انخفاض قابلية الثبات للحليب المركز هي إزالة الماء مما يؤدي ذلك إلى انخفاض الأس الهيدروجيني مما يزيد ذلك من فقد الطاقة السطحية ثم زيادة الحساسية للكالسيوم الايوني ثم القوة الايونية وزيادة تركيز فوسفات الكالسيوم الغروية في الحبيبات ، كل تلك العوامل تقلل من قابلية الثبات للحبيبت كما ان ارتباط الحبيبات مع المواد الأخرى يسبب تأثيرات على قابلية الثبات ومن تلك العوامل هي:

1. **التحميض:** الكيزينات تكون غير ذائبة حول نقطة التعادل الكهربائي في أس هيدروجيني4,6 الذي تلعب دوراً مهماً في صناعة الكيزين الحامض ومنتجات الالبان المتخمرة وبعض أنواع الجبن مثل الكوتج.
2. **إضافة الكالسيوم:** الحبيبة الطبيعية تكون ثابتة في التركيز الطبيعي للكالسيوم الايوني، دعم الحليب بالكالسيوم مثل 0,6% كلوريد الكالسيوم يجعل الكيزين يترسب في درجة قريبة من 90م الذي يستعمل في إنتاج بعض بروتينات الشرش – الكيزين
3. **الكحول:** يمكن لحبيبة الكيزين أن تتخثر بواسطة خلط الحليب مع محاليل الايثانول السائلة لان قابلية الثبات الكحولي للحليب تعتمد على الأس الهيدروجيني وتركيز الكالسيوم الايوني وحالة التفكك لمجاميع فوسفات الكيزين لأن قابلية الثبات الكحولي تستعمل الاختبار او انتخاب الحليب لصناعة الحليب المعقم أو المبخر.

4. **التحلل المائي للبروتين:** هناك إنزيمات مخصصة لتحوير كابا- كيزين الحليب مثل البروتينيز الحامضي أو إنزيمات التخثر مثل المنفحة حيث تغير من حبيبة الكيزين بواسطة الكالسيوم الايوني وهي صفة تكنولوجية مهمة لأنها الخطوة الاولى والأساسية في صناعة الجبن.
5. **التخثر الحراري:** حبيبة الكيزين تكون ثابته نسبيا للحرارة لغاية 140 م لمدة 10-20 دقيقة قبل أن يحدث التخثر بينما بروتينات الشرش قليلة الثبات الحراري، قابلية الثبات الحراري للحليب تسمح لصناعة بعض المنتجات المعاملة حراريا بدون أي تغيرات فيزيوكيمياوية للحليب، فالحليب يكون ثابت بالحرارة في أس هيدروجيني4,6 فالاختلافات الطبيعية في الثبات الحراري تسبب مشاكل تكنولوجية فالثبات الحراري للحليب يعتمد على الأس الهيدروجيني ووقت التخثر الحراري يتأثر بواسطة عوامل تركيبية مختلفة مثل كابا - كيزين، بروتينات الشرش، الفوسفات والكالسيوم الذائب وفوسفات الكالسيوم الغروية يمكن زيادة الثبات الحراري الذي للحليب بواسطة إضافة اليوريا، المواد المكلبشة ومركبات الكربونيل واليوريا الذي تعمل كمثبت فقط بوجود مركبات الكربونيل لان مركبات الكربونيل منخفضة الوزن الجزيئي مما تزيد من قابلية الثبات الحراري للحليب إلا أن كفاءتها تزداد بوجود اليوريا بينما الجزيئات الكبيرة مثل السكريات السداسية والثنائية تكون فعالة فقط بوجود اليوريا، اليوريا تلعب دوراً مهماً في ثبات الحليب بسبب تنظيم الأس الهيدروجيني كما تعمل اليوريا كعامل مساعد في التداخل بين مجاميع الكربونيل والامين، التخثر الحراري في أقصى أس هيدروجيني للثبات الحراري وهناك تغيرات مختلفة تحدث للحليب المعرض إلى حرارة عالية لفترة طويلة مثل إنتاج الحامض من اللاكتوز وتغيرات في توازن فوسفات الكالسيوم وإزالة الفسفور والتحلل المائي للكيزين ودنترة بروتينات الشرش وتداخلها مع الكيزين ثم تكوين اللون الأسمر أو ما يعرف بتفاعل ميلارد وهذه التغيرات المختلفة تلعب دوراً مهماً في التخثر الحراري للحليب ويعتبر إنتاج الحامض بفعل الحرارة عامل مهم في عملية تخثر الحليب بالحرارة، ان تعريض الحليب الطازج لفترة طويلة للحرارة يسبب فقد قابلية الثبات الغروي للحليب لان ارتفاع محتوى الكلوبيولين والالبيومين في اللبأ يسبب تخثر الحليب عند التسخين ويحصل تخثر الحليب عند الغليان في حموضة من0,2-0,25، فأن للثبات الحراري للحليب علاقة مع تطور الحموضة وقابلية الثبات الحراري للحليب تجاه درجة الحرارة الفعالية خلال عمليات التصنيع لان الكيزينات تكون اكثر ثبات من بروتينات الشرش وسبب ثبات الكيزينات تجاه المعاملات الحرارية المرتفعة هو فقد التركيب الثانوي والثلاثي في الكيزينات، فأن

مصل الحليب اكثر حساسية للحرارة من الكيزينات لذلك تكون اكثر مسؤولية على قابلية الثبات الحراري من الحاله الغروية لان مصل الحليب له تأثير على قابلية الثبات الحراري ووقت تخثر الحليب فان تركيز وتركيب الحاله الغروية عامل اساسي في السيطرة على قابلية الثبات الحراري للحليب فالتخثر الحراري يعتمد على تجمع فوسفات الكالسيوم وحبيبات الكيزين، فإن قابلية الثبات الغروي للكيزينات بسبب كابا – كيزين وفوسفات الكالسيوم الغروية، فأن تأثير العوامل البيئية والتركيبية على تجمع تلك المكونات مسؤول عن قابلية الثبات الحراري للحليب الذي تسبب تغيرات في الصفات الوظيفية للكيزينات مما يؤدي ذلك الى تغيرات في قابلية الثبات الحراري، فأن تفاعلات البلمرة المتضمنة تداخلات الكبريتيد الثنائي بين اللاكتوز والكلوبيولين المدنترة وكاباكيزين او تفاعلات ميلارد الذي تكون غير عكسية تحت تأثير بعض الظروف وكذلك التغيرات في طاقة زيتا ومتصاص الماء من العوامل الثانوية للتخثر وهي غير مسؤولة أوليا عن تفكك وارتباط حبيبات الكيزين والبلمرة للكيزين خلال التسخين ومن التغيرات الاساسية للبروتينات هي انخفاض الاس الهيدروجيني للحليب وازالة الفسفور من الكيزين وتحليل مائي لكابا كيزين وتحليل عام للبروتين وتفاعلات ميلارد، كل تلك العوامل تؤدي الى تخثر حراري للحليب وعلى هذا الاساس فأن الحليب الخالي من اللاكتوز يتحد بسهولة اقل من الحليب الاعتيادي عند التسخين بسبب الانخفاض البطيء في الاس الهيدروجيني للحليب، تفاعلات ميلارد تقلل ثبات الكيزين بسبب الارتباط العرضي لحبيبات او جزيئات البروتين وكذلك وجود الاحماض الامينية ذو شحنة موجبة، ارتباط السكريات المحبة للماء مع البروتين تزيد قابلية الثبات الحراري، التحلل المائي لكابا كيزين تقلل قابلية الثبات الاحراري، فإن تحليل 85% من كابا كيزين بواسطة الانزيمات يسبب تجمع حبيبات الكيزين بدرجة 20م، التخثر الحراري من المشاكل الرئيسية في كيمياء الالبان الذي تحتاج الى حل، فأن دراسة التطورات في كيمياء الحياتية والفيزياوية وتخليق بروتينات الحليب ثم التخثر الانزيمي للحليب قد تقلل من تلك المشكلة للتخثر الحراري الذي هو سلسلة من التفاعلات الذي تؤدي الى تحويرات معروفة في البروتينات مما تؤدي الى تخثر الحليب لذا يجب دراسة قابلية الثبات الحراري للحليب لزيادة قابليته تجاريا ومن الطرق التجارية المستعمله لزيادة الثبات الحراري للحليب هي المواد المضافة، التسخين الأولي الذي لا تزال تستعمل لمدة لاتقل عن 80 عام الا ان المشاكل لازالت باقية لحد الآن ولتجنب بعض تلك المشاكل في الحليب لابد من دراسة كاملة لقابلية الثبات الحراري ثم دراسة تأثير العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري ومن ثم دراسة التفاعلات الكيمياوية

والتحويرات الحاصله في البروتينات الذي تكون معقد لحد ما لأن التفاعلات الكيمياوية والحيوية تلعب دوراً مهماً في التأثير على التخثر الحراري لأن التخثر الحراري ما هو الا تغيرات كيمياوية تحدث في الحليب بسبب ارتفاع درجة حرارة الحليب خلال التسخين.

العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري

أ. **تأثير بروتينات الشرش:** ليس لبروتينات الشرش أي تأثير على قابلية الثبات الحراري، فأن وقت تخثر حبيبات الكيزين يزداد مع زيادة الاس الهيدروجيني.واضافة كمية من بيتا لاكتوكلوبيولين الى حبيبات الكيزين الخالية من بروتينات الشرش يزيد الثبات في اس هيدروجيني من 6,5-6,7 الا انه يقل الثبات في اس قلوي وذلك يعني ان بيتالاكتوكلوبيولين له القدرة لزيادة ثبات الحليب في مدى معين من اس هيدروجيني اضافة مركبات السلفاهيدريل للحليب تخفض قابلية الثبات في اقصى اس هيدروجيني من الثبات الحراري ويزيد في ادنى اس هيدروجيني بسبب تكوين معقد بين كابا كيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين عن طريق روابط كبريتيد ثنائية نسبة بيتا لاكتوكلوبيولين الى كابا كيزين تلعب دوراً مهماً في قابلية الثبات الحراري مقارنة الى تركيز لتلك البروتينات لأن الصفات السطحية للحبيبة تكون حرجة في قابلية الثبات الحراري لذلك لا يحصل تداخل بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين في اس هيدروجيني 6,9 وهذا السبب في انخفاض وقت تخثر الحليب فإن اضافة بيتا لاكتوكلوبيولين الى حبيبات الكيزين يزيد من قابلية الثبات في اس هيدروجيني 6,4-6,8 بسبب التحويل التدريجي لمنحنى وقت تخثر الحليب الى اس هيدروجيني في الجهة الحامضية من اقصى الثبات الحراري لبيتا -لاكتوكلوبيولين الذي يحسن من حبيبات الكيزين عن طريق تداخلات مع كابا كيزين مما يسبب ذلك ترسيب حراري لفوسفات الكالسيوم بينما الفا لاكتالبيومين له نفس التاثير للبتالاكتوكلوبيولين على قابلية الثبات الحراري مع ان الفا لاكتالبيومين خالي من مجاميع السلفاهيدريل بل يحتوي اربع اواصر كبريتيد الثمنائي لكل مول مما يكون تداخلات مع بيتا لاكتوكلوبيولين عن طريق كبريتيد ثنائي.

ب. **تأثير الكيزينات على التخثر الحراري:** يلعب كابا كيزين دوراً مهماً في التداخل مع بيتا لاكتوكلوبيولين لذلك فأن الحليب الغني في كابا كيزين يكون اكثر ثباتا من الحليب ذو الجزيئات الكبيرة بسبب نقص كاباكيزين فيها حيث يمكن السيطرة على الثبات الحراري للحليب بواسطة السيطرة على نسب كابا كيزين على السطح وبيتا لاكتوكلوبيولين

الذائب لذلك فان كابا كيزين يلعب دوراً مهماً في قابلية الثبات الحراري في قيم اس هيدروجيني فوق الحد الادنى من قابلية الثبات الحراري الا ان تحليل كابا كيزين بواسطة الانزيمات يسبب عدم ثبات الحليب في جميع قيم الاس الهيدروجيني القلوي الى الحد الادنى من الثبات الحراري الا ان ذلك يسبب تغير قليل في اقصى الثبات حتى التحليل المائي يصل المستوى الذي فية يحدث تخثر الحليب، الفا –اس – 1- كيزين مشابة الى كابا كيزين الذي يمثل 1% من كيزين حليب الابقار والجاموس الذي يحتوي مجموعتين من السستائين الا انه يختلف عن كابا كيزين بسبب وجود 10-13 مول فسفور\مول حليب الذي يكون حساس جدا للكالسيوم الايوني له القدرة ان يكون معقد مع بيتالاكتوكلوبيولين بسبب تحوير في قابلية الثبات الحراري للحليب اضافة الفا –اس –2 – كيزين الى الحليب لا يؤثر على قابلية الثبات الحراري في القيم الحامضية من الاس هيدروجيني الذي تسبب عدم الثبات في قيم منخفضة من الاس الهيدروجيني مما يجعل حبيبات الكيزين منتشرة في الحليب غير ثابته في قيم اس هيدروجيني من 6,5-7 عندما يضاف بنسبة0,3% اما زيادة تركيز الفا –اس –1- كيزين وبيتا – كيزين في الحليب يخفض من قابلية الثبات الحراري الا ان تاثير نسبة الفا –اس –1- كيزين، بيتا كيزين على الثبات الحراري يكون قليل واضافة الفا – اس –1- كيزين الى الحليب يسبب عدم ثبات الحليب بينما اضافة بيتا كيزين يسبب عدم ثبات الحليب الخام.

6. **التخثرات الانزيمية:** يحصل تخثر الحليب تحت تأثير بعض الظروف مما يحول الحليب الشائل الى مادة صلبة شبه هلامية الذي يعتبر شكل من اشكال الترسيب حيث يحصل تخثر الحليب بواسطة نشاط الانزيمات، الحوامض، الكحولات أو الحرارة ويتضمن تخثر البروتينات والرماد بصورة رئيسية وبعض الاحيان اللاكتوز لأن 80% من البروتين في الحليب هو الكيزين الذي يوجد في الحليب بشكل حبيبات حاوية كالسيوم، فوسفات غير عضوية، مغنيسيوم وسترات، توجد الحبيبات بشكل معلق غروي قطر الحبيبات بين 80-250 نانوميتر في كيزين الجاموس و50-200 نانوميتر في حليب الابقار الذي يترسب مع او بدون المكونات المعدنية اعتمادا على عوامل التخثر المستعمله في عملية التصنيع ومن التخثرات التي تحدث للحليب هي:

تخثرات الانزيمات المحللة للبروتينات: يحصل تخثر الحليب بواسطة اضافة الانزيمات المحلله للبروتين الى الحليب وهي احدى العمليات الضرورية في تكنولوجيا الالبان منذ الاف

السنين، الانزيمات المحللة للبروتين المستعمله في العملية هو الرنين المحضر من معدة العجول الرضيعة الا ان النقص في تلك المادة يؤدي الى استعمال الببسين والبروتيز المنتجة بواسطة الفطريات والاحياء المجهرية كبديل للرنين، عملية التخثر تقسم الى ثلاث مراحل هي المرحلة الاولية والمرحلة الثانوية والمرحله الثلاثية، خلال المرحلة الاولى، يهاجم كابا كيزين الموجود في الحليب بواسطة الانزيم وخاصة في المنطقة للاصرة بين الحامض الاميني فنيل الانين في الموقع 105 والمثيونين في الموقع 106 لتعطي مركبين يختلفان في الصفات هما كلايكوماكروببتيد او ما يعرف كيزينوماكروببتيد caseinomacropeptide يشمل الاحماض الامينية بين 106-169 الذي يكون محب للماء وذائب فيه بينما المركب الاخر هو باراكابا كيزين الذي يشمل الاحماض الامينية من 1 –105 وهو محب للدهن فالتحليل المائي للكابا- كيزين خلال المرحلة الاولى يؤدي الى تغير الصفات لحبيبة الكيزين مما تصبح لها القدرة للتجمع ومرحلة التجمع يطلق عليها المرحلة الثانوية من التفاعل حيث يحصل تجمع قبل التحليل الكامل للكابا كيزين بواسطة الانزيم الا ان المرحلة الثالثة بين التفاعل اقل تعريف الا انها تتضمن عمليات نضوح الشرش من الخثرة وتحليل مائي للبروتين غير متخصص في خثرة الكيزين فالتحليل المائي للكيزين بواسطة البروتيز الحامضي يعتمد على طبيعة الانزيم وتداخلاته مع المادة التي يعمل عليها بينما المرحلة الثلاثية من التفاعل تتأثر بواسطة عدة عوامل من ضمنها تركيب الحليب وهذه المرحلة تحدث خلال تكوين وانضاج الجبن فاضافة الانزيم الى الحليب يسبب انخفاض اللزوجة مع تحرير ماكروببتد من كابا كيزين وهذا الانخفاض لا يمكن ان يناقش بواسطة اختزال الوزن الجزيئي الا انه يناقش في حالة وجود ماكروببتيد.

المرحلة الاولية: تعتبر انزيمات البروتيزات الحامضية من الانزيمات التي تخثر الحليب بنجاح بسبب مهاجمتها للكابا كيزين من حبيبة الكيزين الذي تنسب الى مجموعةالبروتيزات الحامضية الذي تعتمد على نشاطها عند وجود اثنين من الحامض الاميني الاسبارجين الفعالة ومن بين تلك الانزيمات المستعملة لتخثر الحليب هي الرنين، الببسين من الخنزير، الابقار والدجاج أو من Endothia parasitien مع ان الانزيمات مشتقة من بعض اجناس Mucar pusillus, Mucor miehi اللبونات او الاحياء المجهرية فهي لا تشارك في عدد من صفات التركيب، الفروقات الرئيسية بين الانزيمات المعوية او الميكروبية هي ان المعوية تفرز بشكل زايموجينات غير فعاله مثل الببسينوجين وبروكايموسين الذي تتطلب تحفيز بواسطة ازالة ببتيد بعض الاحماض الامينية تقدر حوالي 40 حامض اميني من الطرف الاميني للزايموجين في اس

هيدروجيني منخفض بينما الفطرية والميكروبية تنتج بشكل فعال وهناك اشكال مختلفة من الببسين وعلى الاقل هناك نوعين الا انها تختلف بالاشكال والفروقات لا تكون كبيرة فالانزيم الحامضي ذو وزن جزيئي يتراوح ما بين30-40، الاس الهيدروجيني الامثل يقع بين1,5-5 ويعتمد على الوسط الذي يعمل عليه نشاط الانزيم في الحليب الذي يزداد مع انخفاض الاس الهيدروجيني الطبيعي6,7 يكون غير منشط بواسطة مثبطات ببتيدية منتجة بواسطة مضادات حيوية مثل الستربتوميسين الذي تطرأ عليها دنترة غير عكسية في اس هيدروجيني قلوي والببسين غير ثابت في اس هيدروجيني اكثر من 6 الا ان الرنين ثابت في اس هيدروجيني 6,7 ويحصل تحلل كابا كيزين الذي يختر الحليب عندما يهاجم بواسطة الانزيم في مواقع معينة ومعروفة من كابا- كيزين او قريب منها وهي اصرة البروتين بين الاحماض الامينية فنيل الانين في الموقع 105 والمثيونين في الموقع 106 مما يعطي ماكروببتيد وباراكاباكيزين، التحلل يجب ان يكون منخفض جدا لتجنب تكوين ببتيد ذائب يفقد مع الشرش، فأن تداخلات معينه بين البروتيززوكابا كيزين يجب ان تحدث، فالمنطقة من الببتيد الذي تقع بين الحامض الاميني 91 والحامض الاميني 129 تحتوي كل الاحماض الامينية الذي تكون مهمة في التداخلات المعروفة من كابا – كيزين مع البروتينيز، فأن الاصرة بين الفنيل الانين والمثيونين لاتكون نفسها حساسة بصورة خاصة لمهاجمة الرنين ومشتقات الببتيد الثنائي البسيط لا تتحلل مطلقا ولا الببتيد الثلاثي او الرباعي حتى ولو كانت تحتوي على اصرة فنيل الانين ومثيونين فالاصرة الببتيدية الخماسية Ser-Leu-Phe-Met-Ala-O-methyl مع انها تسمح لتحلل مائي للاصرة بواسطة الرنين وتغير الموقع للسيرين والليوسين في الببتيد الخماسي ليعطي تسلسل حقيقي موجود في كابا- كيزين يزيد من حساسية الاصرة بين فنيل الانين والمثيونين الى جهة التحلل المائي بواسطة المنفحة، ليست فقط الحصول للسلسلة، بل تركيب وتسلسل الببتيد الذي يعمل عليه الانزيم يكون عامل مهم في التداخل قبل التحلل المائي، تحدد الببتيد لطول اكثر من في الاحماض الامينية حول الاصرة الحساسة للانزيم يبين ان تمدد السلسلة في لطولي يزيد من كفاءة التحلل المائي للاصرة بين فنيل الانين والمثيونين، فأن تأثير اطالة السلسله الى جهة الطرف الحامضي بواسطة ثلاث احماض امينية يعطي ببتيد هو السيرين في الوقع 104 واللايسين في الموقع 11 بدلا من السيرين في الموقع 104 واللايزوليوسين في الموقع 108 يسبب زيادة حوالى 6 اضعاف في سرعة التحليل والتمدد الببتيد الخماسي بواسطة اضافة طرف اميني هو اللايسين في الموقع 108 ليعطي زيادة حوالي 600 مرة في سرعة التحليل نسبة الى الببتيد الخماسي الاولي، تمدد الببتيد السداسي الى جهة الطرف الحامضي مرة اخرى يعطي زيادة حوالي 4 مرة في

سرعة التحلل واضافة الهستدين في الموقع 162والبرولين في الموقع 101 يجهز زيادة في نشاط الانزيم الى جهة المادة الذي يعمل عليها الانزيم، الببتيد من 98 – 102 حامض اميني يحتوي ثلاث مجاميع هستدين في كابا- كيزين يكون عرضة للاكسدة الضوئية في الكيزين الكلي مما يسبب انخفاض حساسية الاصرة بين فنيل الانين والمثيونين للتحلل المائي بواسطة المنفحة، التحوير الكيمياوي يقترح ان مجموعة واحدة من الهستدين تكون مهمة مع ان الدور الاضافي في تلك المجاميع حد من تاثيرها على تجمع بارا كابا كيزين، اضافة ايودو مثيل الى المثيونين لا يقلل من التحلل المائي للاصرة بين 105,106مما يدل ذلك بان المثيونين ليست اساسي للكاباكيزين الا انه يجب ان يكون مادة مناسبة للرنين الذي يهاجم كابا-كيزين لحليب الانسان والخنزير الذي لا تملك اصرة فنيل الانين ومثيونين، بل تملك اصرة فنيل الانين وايزوليوسين في المواقع الحساسه حيث تهاجم ببطء مقارنة الى كابا -كيزين حليب الابقار والجاموس بواسطة الرنين، ارتباط كابا – كيزين للانزيم يتأثر بواسطة المدى الذي له كابا كيزين حاوي كربوهيدرات وكابا كيزين الحليب يحتوي درجات مختلفة من الكربوهيدرات حيث تتحرر درجات مختلفة من الببتيدات وبسرع مختلفة، فالمرحلة الاولى للرنين على الحليب تعتمد على الاس الهيدروجيني، القوة الايونية ودرجة حرارة الحليب لأن الاس الهيدروجيني المثلى للانزيم هي5- 0,5 ونشاطة يزداد مع زيادة الاس الهيدروجيني الا ان النشاط يبقى للانزيم فعال في اس هيدروجيني للحليب الاعتيادي، يمكن قياس نشاط الانزيم بواسطة تحلل كابا – كيزين بواسطة البروتينيز بواسطة عدة طرق حيث ان الماكروببتيد الحاوي كربوهيدرات يكون ذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك، فأن الماكروببيتيد الخالي من الكربوهيدرات ذائب في 2% من ثلاثي كلوروحامض الخليك، فالفروقات بين الببتيد الذائب في 12% ثلاثي حامض الخليك و2% من ثلاثي كللورو حامض الخليك تعكس تحرير ماكروببتيد غير كربوهيدراتي، بروتينات الحليب وباراكيزينات جميعها مترسبة في 2% من ثلاثي كلورو حامض الخليك حيث ان تحرير كلايكوماكروببتيد يتبع بواسطة تحليل المستخلص الذائب في ثلاثي كلورو حامض الخليك خلال تفاعل الانزيم وهذه الطريقة غير متخصصه لانها مبنية على افتراض الذي فيه يحصل تحرير ماكروببتيد فقط بينما الببتيدات الذائبة في ثلاثي كلورو حامض الخليك يمكن ان يتكون بواسطة التحليل المائي للبروتين غير المتخصص وتؤدي الى تقديرات غير صحيحة لعمل الانزيم، الطرق البديله المستعمله للتحاليل المختلفة من باراكابا كيزين حيث يحصل ترسيب بارا كابا كيزين من المحاليل الخالية من ايونات الكالسيوم الا ان كابا كيزين لا يحصل ترسيبة مع الكيزينات اخرى تكون راسب في الحليب المتحلل عند ازالة الكالسيوم الايوني ويمكن ان يستعمل لتقدير البارا كايا كيزين المتكون فان نقطة التعادل الكهربائي

للكابا كيزين المعامل مع الرنين مرتفعة لحد ما وهي اكثر من اس هيدروجيني 5 مقارنة مع كابا كيزين غير المعامل وهي في اس هيدروجيني4,5 في محلول الخلات ومن الطرق المقتعة لتحليل كابا كيزين هي الفصل الكهربائي في اس هيدروجيني قريب من النشاط المتعادل، جميع الكيزينات تحمل شحنه سالبة وتتحول الى جهة القطب الموجب بينما باراكابا كيزين يحمل شحنه موجبة مما يتحول الى جهة القطب السالب وبذلك يحصل فصل بسيط لمنتجات التفاعل حيث يتبع الفصل الكهربائي بالتصبيغ والفصل ليعطي تقدير كمي للباراكابا كيزين المتكون وهذه الطريقة خالية من التعقيدات بسبب وجود الببتيدات الاخرى، فالببتيد لا يعاني من وجود درجة مختلفة من الكربوهيدرات لان بارا كابا كيزين خالي من الكربوهيدرات وهذه الطريقة تكون اكثر تخصص من الطرق العامة لقياس التحليل المائي للبروتين، تختر الحليب بواسطة الانزيمات الاخرى، هناك عدد من الانزيمات المحلله للبروتين الذي تؤدي الى تختر الحليب لان انتاج عدم قابلية ثبات الحبيبة ناتج عن تشقق كابا كيزين في المنطقة من الاصرة بين 105 و106 أي ان الانزيم له القدرة لتحلل كابا كيزين في تلك الموقع بسبب التختر فالتربسين الذي يكون متخصص للاحماض الامينية القاعدية يستطيع مهاجمة كابا- كيزين في المواقع 97 ، 111، 112 ليعطي مركبين من كابا كيزين الذي تكون مشابة في صفاتها االذي كلايكوماكـــروببتيد الحقيقي وبارا كابا كيزين لتؤدي الى التختر، فالتربسين يختر الحليب والتختر يكون سريع بسبب التحلل المائي للبروتين المستمر، اهمية الانزيمات المحلله للبروتين هي لها القابلية لتختر الحليب ثم التحلل المائي للبروتين، فالتربسين يهاجم كابا -كيزين في 14 جانب على السلسلة الببتيدية وهـذا يؤدي الى تحليل الخثرة مثل تكوينها السلفاهيدريل، البروتيزات مثل البابايين Papain، الفيسين ficin، بروميلاين promalain الذي لها القـدرة على التختر للحليب، تلك الانزيمات تواجة بعض المشاكل والمساويء مثل التربسين ليست جميع الانزيمات تختر الحليب، فان كاربوكسي ببتيديز A الذي ينزع الطرف الحامضي من السلسلة الببتيدية الذي يمكن ايقافه بواسطة الحامض الاميني البرولين وكذلك البلازمين من الدم الذي يوجد في الحليب لا يهاجم كابا كيزين وله القدرة لتحليل الفا -اس -1 - كيزين وبيتا كيزين مما يزيد محتوى كابا كيزين والبروتيوز- ببتون في الحليب، البروتيزات البكتيريه هي انواع غير متخصصة تستطيع تختر الحليب وهي ثابتـه نسبيا لارتفاع درجة الحرارة حتى في العالية جدا UHT وهي لها القابلية للبقاء حية لتسبب تحليل البروتين وتزيد اللزوجة من خلال الخزن للحليب للمعقم او المبخر وتهاجم البروتيزات الحامضية مواقع غير متخصصة على الكيزين، فالتفاعل الاولي للتختر يحدث في المواقع 105 و106 من كابا كيزين ثم تهاجم المواقع الاخرى في كابا كيزين او الفا - اس - كيزين او بيتا - كيزين لأن البروتيز الحامضي يكون

متخصص في العمل مما يسبب تحلل الكيزين الا ان انزيم المنفحة يعطي الحد الادنى من التحليل المائي للبروتين الا انه يكون من بديلات المنفحة والذي تكون منتخبة على اساس نشاط التخثر العالي لانها تهاجم بسرعة اصرة فنيل الانين والمثيونين لتحليل البروتين مما يؤدي ذلك الى فقد المواد الببتيدية الى المحلول خلال عملية تكوين الخثرة مما ينتج انخفاض في الخثرة وتحليل البروتين خلال صناعة وانضاج الجبن له تأثير عكسي على الطعم للمنتوج النهائي بسبب تكوين ببتيدات مرة، انزيم الرنين يهاجم بيتا – كيزين في خطوات معينه لينتج اجزاء معينه من السلاسل الببتيدية حيث يحصل تشقق في المنطقة 189 – 193 من بيتا كيزين و189 – 190 او 192- 193 او يحصل تحليل الفا –اس –1- كيزين في الموقع 23-24 ، 24-25 مما يكون ببتيدات اعتمادا على الاس الهيدروجيني والقوة الايونية، مهاجمة الفا – اس – كيزين وبيتا كيزين اقل سرعة من كابا كيزين بواسطة سرع مختلفة من التحليل المائي للبروتين غير المتخثر في جواني مختلفة من الفا – اس –1- كيزين وبيتا – كيزين، الببسين اكثر قابلية تحليل للبروتن من المنفحة حيث ان ببسين الابقار والجاموس مشابة للمنفحة في التخصص والنشاط الانزيمي.

المرحلة الثانوية: ان لتركيب حبيبة الكيزين علاقة مع عملية تخثر الحليب وخاصة في كابا كيزين الذي يعمل كعامل رئيسي لمنع تجمع الحبيبات المتكونة حيث يكون تركيبها مسامي لمدى كافي لتقبل الانزيمات مثل كاربوكسي ببتيديز A الانزيمات المخثرة للحليب لها القدرة لاختراق الحبيبة ومهاجمة كابا كيزين في الموقع الذي فيه، فالحليب يمكن ان يتخثر بواسطة الانزيمات المثبطة الذي لها القدرة لتحليل كابا كيزين عند السطح للحبيبة فالكيزين يكون مهم لقابلية ثبات الحبيبات، هناك فروقات قليلة بين كمية كابا كيزين المتكونه بواسطة المستحضرات الانزيمية الذائبة والمثبطة وهذا ما يدل بان كابا كيزين يقع على سسطح الحبيبة وهناك كميات من الكيزين غير الحبيبي في المحلول لمصل الحليب الا ان كميته تكون قليلة وخاصة بدرجة الحرارة فوق 30 م قابلية ثبات الحبيبة بتأثر جزئيا بواسطة وجود شحنات سالبة على السطح الذي يعطي طاقة زيتا تقدر بين 10 و20 ملي فولت فان الكلايكوماكروببتيد يحمل جزء من الشحنات السالبة والذي تكون محبة للماء ويتفاعل بسرعة مع المذيب ليعطي طبقة محدودة حول الحبيبة، معاملة الحبيبة بالمنفحة يقلل من طاقة زيتا حوالي 5-7 ملي فولت مما يجعل سطح الحبيبة محب للدهن بسبب باراكابا كيزين وهذه التغيرات تسبب تغير في توازن قوى التجاذب والتنافر بين الحبيبات مما يجعل التخثر ممكن ويمكن السيطرة عليه بواسطة توزيع طاقة التداخل وهي تداخلات فان در فال، انخفاض طاقة الحمل بسبب انخفاض طاقة زيتا فالتداخلات للمواد المحبة للدهن تسبب

تغير في الطاقة الحرة الذي تؤثر على التفاعل مما تجعل القوى الذاتية هي المحبة للدهن لا تفاعلات تعتمد على درجة الحرارة مما تميل الى التفكك بدرجة الحرارة المنخفضة لذلك يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار العوامل المسببه لتغير شحنه الحبيبة الذي له تأثير على تجمع الحبيبات في حبيبة الكيزين الطبيعية، ترتبط ايونات الكالسيوم الى الفوسفات او الى الكيزين مما تلعب دوراً مهماً في معرفة الشحنه على الحبيبة لان سرعة التجمع لها علاقة مباشرة للشحنه على معقد الكالسيوم الايوني – الفا اس –1- كيزين وبيتا كيزين الذي لها القابلية للارتباط مع عدد من ايونات الكالسيوم وهذا الارتباط يعتمد على درجة الحرارة، فأن التباين بين وقت تختر الحليب مع درجة حرارة الحليب الذي له تأثير على التغيرات في ارتباط ايونات الكالسيوم الى الكيزين وكذلك امكانية التغيرات في محتوى فوسفات الكالسيوم للحبيبات، خلال المرحلة الاولى من تفاعلات التختر تقل لزوجة الحليب قبل ارتفاعها ثانية الى القيمة الاصلية بسبب تجمع الحبيبات ونفس الملاحظات اجريت على تعكير الحليب الذي يبين انخفاض قليل خلال المرحلة الانزيمية من التفاعل كما يقلل معامل انتشار الحبيبة لأن خلال المراحل الاولى من التنفيح، هناك قليل من التجمع للحبيبات وهذه التغيرات في الصفات الفيزياوية يجب ان تمثل بعض التغيرات لتركيب الحبيبة والتأثير على التعكير بسبب تغيرات الوزن الجزيئي لأن الماكروببتيدات المتحررة تملك حوالي ثلث الوزن الجزيئي لكابا كيزين الاصلية، فان كابا كيزين تمثل 10-15% من وزن الكيزين الكلي، فان انخفاض الوزن الجزيئي من 3-4% من الحبيبة مما يجعل التغيرات في اللزوجة ومعامل الانكسار اقل كما ان ازالة الكلايكوماكروببتيد يكون مصاحب بواسطة تغير في نصف قطر الحبيبة بالاضافة الى تغير في وزنها الجزيئي، ازالة الشعيرات الصغيرة لكابا كيزين يخفض نصف القطر للحبيبة مما يطرأ على الحبيبة تغيرات في شكلها والمرحلة الاولى من التفاعلات الانزيمية تسبب تغيرات في اوجة الحبيبة مما تجعل الحبيبات حساسة الى التختر حيث ان الحبيبات تكون مولفة من عدد كبير من الحبيبات الفرعية الذي تحتوي عدد من جزيئات كابا كيزين وهي مهمة في التحليل المائي للبروتين حتى ولو ان نسبة قليلة من كابا كيزين تشقق بواسطة الانزيم ويحصل تختر الحليب ويمكن السيطرة على مدى نشاط الانزيم على الحليب ودراسة التجمع الحاصل للكيزينات وقد وجد ان حوالي80% من كابا كبزين يتحطم وسرعة تجمع كابا كيزين تكون قليلة جدا لأن اكثر من 80% من كابا كيزين يتحلل مائيا، فأن طاقة التجمع للحبيبات تزول بسرعة وتصل اقصاها عندما كل كابا كيزين يتحطم، فأن هناك قيمة حرجة من كابا كيزين المتحطمة تحتها الحبيبات لا تتجمع والتجمع لا يحدث بواسطة 60% من وقت التختر ما لم يتحلل 80% من كابا كيزين والوصف العام لتفاعل التنفيح يتضمن مرحلتين الاولى يحصل فيها تحوير انزيمي لكابا كيزين بدون أي تجمع

للحبيبات والمرحلة الثانية يحصل فيها تجمع الحبيبات والذي يحفز بواسطة تحليل كابا كيزين بواسطة الانزييم، ويحصل تخثر الحليب بواسطة مهاجمة البروتيز الحامضي الا انه يمكن قياس وقت الخثر والذي يتضمن المرحلة الانزيمية فان كابا كيزين يكون خثرة عندما يعامل مع المنفحة ونتيجة تجمع باراكابا كيزين يؤدي الى تكوين الخثرة الذي يحصل بعد تكوين بارا كابا كيزين فالتحليل المائي لكابا كيزين لا يتأثر بالكيزينات الاخرى ولكن وجودها يسبب تحوير سلوكية التجمع ففي غياب الكالسيوم الايوني فان بارا كابا كيزين يتجمع مع الفا – اس 1- كيزين فلا يحصل ترسيب وقد وجد بأن الفا – اس كيزين وبيتا- كيزين بتراكيز منخفضة يعجل من تطوير التعكير بعد التنفيح الا ان زيادة نسبة الفا –اس \ كابا او بيتا\كابا حوالي0,25 فأن التأثير المثبط بواسطة الكيوينات الاخرى على تجمع باراكابا – كيزين تكون اساسية تجمع حبيبات الكيزين والذي تعتمد على ظروف المحلول، انخفاض الاس الهيدروجيني من6,3-6,8 يعجل التفاعل بواسطة العامل 2، درجة الحرارة تسبب زيادة في التفاعل اضعاف بين درجات حرارية 31 و40 م حيث ان تأثير الحرارة يكون معقد، انخفاض درجة الحرارة يعتمد على التجمع وان التجمع يبدأ من بداية التفاعلات الانزيمية في غياب الكالسيوم الايوني، لذلك فإن حبيبة الكيزين تعتمد على تركيز ايون الكالسيوم، الاجناس الايونية والايونات المتعددة لها تأثير على تفاعل التجمع بالاضافة الى التفاعلات الانزيمية اللايزوزيم يساعد في التخثر بسبب تحليل الكربوهيدرات من كابا كيزين، الايونات السالبة المتعددة ترتبط الى حبيبة الكيزين مما تزيد الترسيب ويزداد التخثر بواسطة المواد المضافة لأنها لها تأثير على وقت تخثر الحليب الذي يعتمد على كيفية المواد المضافة الممدصة على سطح الحبيبات وهو تأثير قوي للمواد التي تحمل شحنات موجبة ومواد محبة للدهن فأن زيادة التخثر اما يزيد تعادل الشحنات او يزيد المجاميع المحبة للدهن بسبب ارتباط المواد المضافة، ومن المظهر المرئي للخثرة في الحليب المعامل بالانزيم ممكن معرفة سرعة تفاعلات التخثر حيث ان مظهر الخثرة الناتجة عن اثنان من التفاعلات المنفصله مثل مهاجمة الانزيم لكابا كيزين ثم تجمع الحبيبات الذي تبدأ من نقطة غير معروفة من التفاعلات الانزيمية وقت التخثر يتناسب عكسيا الى تركيز الانزيم فالمرحلة الانزيمية تعرف بانها كمية كابا كيزين المنشقة اللازمة لتجمع الحبيبات ونتيجة تخثر الحليب يحصل تكوين وحدات حبيبيه من باراكابا كيزين حيث يحصل نضوج الشرش ومن ثم تحليل الكيزينات بواسطة الانزيمات حيث يحصل اعادة ترتيب تركيب الخثرة مما يحصل تقلص مع نضوج الشرش من داخلها.

التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين

هناك زيادة في حجم حبيبة الكيزين بعد المعاملة الحرارية الذي تكون اكثر من البسترة حيث أن تلك الزيادة لها علاقة أما إلى دنترة بروتينات الشرش وتجمعها مع حبيبة الكيزين او التحويل في موقع فوسفات الكالسيوم، حجم حبيبة الكيزين يزداد مع زيادة الحرارة لأن الوقت ودرجة الحرارة من العوامل الرئيسية في زيادة الحجم كما يتأثر حجم الحبيبة بواسطة الأس الهيدروجيني للحليب بينما الخزن يسبب تغيرات في التركيب إلا انه وجد بان الزيادة في حجم الجزيئات الكبيرة خلال التسخين يصاحب زيادة كبيرة في عدد الجزيئات الصغيرة جدا وقد وجد أن تسخين الحليب بغياب بروتينات الشرش يزيد الكيزين الذائب مما يجعل الكيزين الموجود مع البروتينات الذائبة في الحليب المسخن، فأن كمية الكيزين لذائب تزداد مع زيادة وقت ودرجة حرارة التسخين للحليب الخالي من بروتينات الشرش.

ارتباط الكيزينات مع حبيبة الكيزين

1. **ارتباط ألفا – أس –1 – كيزين:** يحدث في سلسلة من العمليات، ففي درجة حرارة 20م واس هيدروجيني يكون أقصى ما يمكن من الارتباط للالفا–أس–1– كيزين بالحبيبات عندما تكون القوة الايونية 0,2 % إلا إن زيادة أو انخفاض القوة الايونية ناتجة عن اختزال في الارتباط حيث يزداد حجم الجزيئة مع القوة الايونية بالرغم من التداخلات الجزيئية الذي تعطي اقل حجم، فأن السلوك الشاذ يعزى إلى تسلسل الأحماض الأمينية للالفا –أس–1– كيزين مع مجاميع من 13 شحنة موجبة في الطرف من السلسلة حيث أن الجزء المترسب مع زيادة الشحنات السالبة الذي تكون ناتجة عن عدم زيادة التجاذب الكهربائي بين أجزاء الشحنات المتعاكسة للجزيئة مما يعطي تركيب متراص اكثر مع انخفاض القوة الايونية وفي قوة ايونية منخفضة فأن الارتباط يكون منخفض بسبب التنافر الكهربائي بين الجزيئات المشحونة بشحنات سالبة وفي قيم متوسطة من القوة الايونية فأن التنافر يصبح اقل أو التجاذب الكهربائي يحدث بين الطرف الموجب من الجزيئة الواحدة بينما سالب للطرف الآخر وزيادة القوة الايوبية سيضعف التداخلات ويقلل الارتباط.
2. **ارتباط بيتا – كيزين:** يكون الارتباط مميز بواسطة درجات الحرارة ففي درجة 4م فأن توجد الجزيئة الاحادية فقط إلا انه بدرجة 8–9 م فأن يصاحب الارتباط سلوك غير مثالي حيث يكون التركيب الأولي مع مجموعة من الشحنات السالبة حوالي 20 في أول

50 حامض أميني والجزء الباقي من السلسـلة يملك صفة محبة للدهن، فأن تأثير القـوة الايونية ودرجة الحرارة في التركيز الحرج، فان بيتا – كيزين يكون اقل ارتباط مع زيـادة درجة الحرارة والقوة الايونية.

3. **ارتباط كابا – كيزين:** يتـأثر بواسـطة تجمع كابا- كيـزين بسـبب روابط الكبريتيـد الثنائية العشوائية ثم وجود الجزيئة مع محتوى مختلف مـن الكربوهيـدرات، فـان كابـا- كيزيـن يرتبط بنفـس طريقة بيتا- كيزيـن وفي تركيز منخفـض، فأن تركيـز الحبيبـة الحرج يقل مع زيادة القوة الايونية ودرجة البلمرة تكون حوالي 30 وتعتمد علـى القـوة الايونية ومن ملاحظة تسلسل الأحماض الأمينية للكابا- كيزين، فإن الطرف الحامضي للأحماض الأمينية لغاية 65 تكون ذو شحنة سالبة وقطبية بينما الجزء الأمـيني يكـون ذات شـحنات موجبـة ضـعيفة وقطبيـة، القـوى الكهربائيـة قليلـة بسـبب الشـحنه المنخفضة ولا يمكن أن تكون مسؤولة عن النمو المحـدد للجزيئة، فـأن حجـم الحبيبـة يكون محدود بواسطة بعض المتطلبات أو بسـبب التنـافر للجـزء مـن الطرف الحامضي لكابا- كيزين.

4. **التداخلات بين ألفا – أس-1- كيزين وكابا- كيزين:** وهي تداخلات تلعب دوراً مهماً في حبيبة الكيزين وهي تختلف من طريقة لاخرى وتقـدر القيم مـن 1:4 أو 1:1، فـأن تكـوين المعقـدات مـع وزن جزيئـي 400000 حيـث أن اخـرين وجـدوا 420000 وكلاهما استنتج بأن تكوين المعقد يسبب ارتباط كابا- كيزين ذو جزيئات عديدة مع وحدات فرعية أخرى فأن الكالسيوم يلعـب دوراً مهمـاً في الارتبـاط فـان التـداخل بـين ألفا- أس-1- كيزين وبيتا – كيزين قـد يحصـل حيـث وجـد تكـوين معقــد ذو وزن جزيئي يتـــراوح بين 225000 إلى 270000 حيـث يـزداد مـع زيـادة التركيـز، فـأن خليط الكيزينات الأربعة يؤدي إلى تكوين جزيئات تختلـف عـن بعضـها الـبعض الآخـر بسبب الارتباط للمكونات الغرويـــة حيـث أن في أس هيدروجينـي 7,1 فـأن جزيئـات ألفا-أس-1- كيزين وكابا- كيزين تكون معقد يملك قطر 12 نانوميتر مقارنة إلى 17 نانوميتر ففي حالة الجزيئات المتعددة من كابا- كيزين واضح من ذلك بـأن الكيزينـات لا يحصل لها ارتباط فقط بـل تكـون معقـدات مـع بعضـها الـبعض الآخـر وان الروابـط المحبـة للدهن تلعب دوراً مهماً في قوى الارتبـاط الذاتي لالفا –أس-1- كيزين أو بيتا – كيزين وكذلك التداخل بين ألفا –أس-1- كيزين وكابا- كيـزين، فـالقوى الأخـرى تكون مهمة إلا انـه في حالة ألفـا-أس-1- كيـزين فـان التجـاذب الكهربـائي يعـزى إلى الارتباط وكذلك ارتباط كابا- كيزين الذي لا يعزى إلى القوى المحبة للدهن فقط.

تأثير مرض التهاب الضرع على حبيبة الكيزين

ان الاصابة بمرض التهاب الضرع ناتج عن تغير في الموازنة بين الكيزين الحبيبي والذائب حيث يحصل ارتفاع الكيزين الحبيبي الى 95% من الكيزين الكلي من الاعتيادي الا ان الحليب المصاب يملك كيزين حبيبي اقل من 46% من الكيزين الكلي حيث تقل نسبة الكيزين الحبيبي الى الذائب من 0,9-0,16% فأن التغيرات في الاس الهيدروجيني والكالسيوم غير كاية لتوزيع الكيزينات الحبيبية والذائبة في الحليب المصاب.

تطبيقات الكيزينات

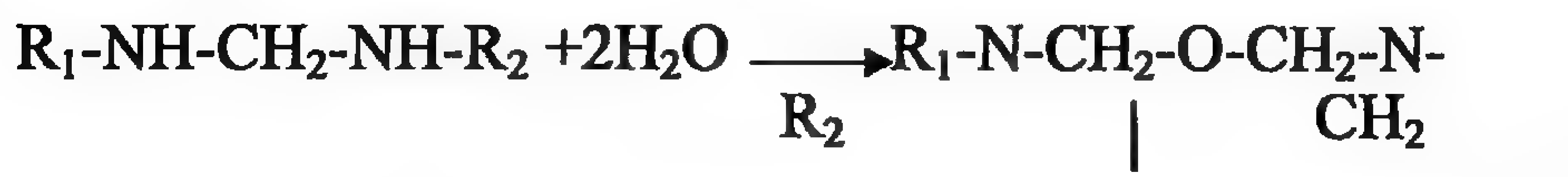
تستعمل الكيزينات لاغراض صناعية وفي الاغذية ويمكن توضيح استعمالات بروتينات الحليب في المنتجات الغذائية.

1. **المعجنات:** يستعمل الكيزين والكيزينات والترسيبات المشاركة co–precipitates في الخبز والبسكت وصناعة الكيك والكعك والذي لها تأثير على القيمة الغذائية والصفات الحسية وصفة الاستحلاب والنسجة والحجم والانتاج بينما تستعمل بروتينات الشرش في صناعة الخبز والكيك وهي مهمة في الصفات التغذوية والاستحلاب وبديل البيض.
2. **منتجات الالبان:** تستعمل الكيزينات والكيزين في صناعة والجبن التقليدي الذي يتكون من زيت نباتي، كيزين، كيزينات، املاح وماء ولها تأثير على ارتباط الماء والدهن وزيادة النسجة وصفة الانصهار كما تستعمل في قشطة القهوة المكونه من دهن نباتي، كربوهيدرات، كيزينات الصوديوم ومثبتات ومستحلبات ولها تاثير على المستحلبات والمبيضات والقوام، النسجة تحفز المقاومة للتريش والصفات الحسية كما تستعمل في منتجات الالبان المتخمرة مثل اليوغارت وتاثيرها يزيد من تكوبن الهلام وتقلل من نضوح الشرش كما تستعمل في مشروبات الحليب والحليب التقليدي ودعم الحليب السائل ولها تأثير على القيمة الغذائية والمستحلبات وصفات تكوين الرغوة كما تستعمل ايضا في الحليب المجفف عالي الدهن والقشطة المخفوقة وشبيه الزبد والمستحلبات وزيادة النسجة والصفات الحسية كما تستعمل بروتينات الشرش في صناعة اليوغارت والجبن مثل ريكوتا وخرج ولها تأثير على الانتاج والقيمة الغذائية وتماسك الخثرة والنسجة كما تستعمل بروتينات الشرش في صناعة القشطة وشبيهاته كما يؤثر على المستحلب وتكوين الهلام والصفات الحسية.

3. **المشروبات اللبنية:** تستعمل الكيزينات والكيزين والترسيبات المشاركة في صناعة حليب الشيكولاته ومشروب fizzy والذي لها تأثير على المستحلب والخفق وتكوين الرغوة كما تستعمل في صناعة منتجات البان لها تأثير على صفة الاستحلاب وكما تستعمل في صناعة النبيذ والبيرة الصناعية ولها تأثير على ازالة الدقائق وتقليل اللون كما تستعمل في صناعة المشروبات الطرية وعصير الفواكه ومشروب البرتقال المجمد ولها تأثير على الصفات التغذوية كما تستعمل في صناعة المشروبات الطرية ولها تأثير على اللزوجة وقابلية ثبات الغروي.
4. **المنتجات المجمدة:** تستعمل الكيزينات والكيزين والترسبات المشاركة في صناعة الايس كريم والمثلجات المجمدة ولها تأثير على صفات الخفق والقوام والنسجة كما تستعمل في صناعة العصائر المجمدة.

تفاعلات الكيزينات

1. **تفاعل الكيزين مع الفورمالديهايد:** يتفاعل الفورمالديهايد مع الكيزين في عدد من المجاميع الوظيفية للاحماض الامينية في البروتينات مثل مجموعة الكربوكسيل، المجموعة الامينية، الاندول، الاميدازول، سلفاهيدريل، كبريتيد ثنائي، فينول، هيدروكسيل لتكوين مشتقات الفورمالديهايد الذي تؤدي الى تغير في بعض الصفات الفيزيوكيمياوية للكيزين مثل زيادة قابلية الثبات الحراري والذي تؤدي الى تصلب الكيزين خلال اختبار الدهن بطريقة كيربر مما يعطي قيمة منخفضة للدهن ويمكن ازالة الفورمالديهايد من الكيزين بواسطة التقطير البخاري حيث يحصل ارتباط الفورمالديهايد مع الكيزين بواسطة الربط العرضي للفورمالديهايد لتكوين مركبات حلقية كما يتفاعل مع الحامض الاميني اللايسين عن طريق المجاميع الامينية لتكوين مركب حلقي بواسطة رابطة مثيلين وتحت الظروف الحامضية يحصل ارتباط المجاميع الامينية والامايد عن طريق مجاميع مثيلين بواسطة مجموعة مثيلين بين تلك المجاميع"

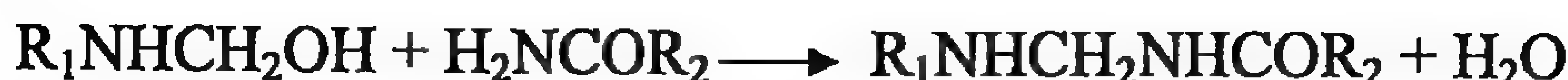


$$R_1\text{-NH-CH}_2\text{-NH-R}_2 + 2H_2O \longrightarrow R_1\text{-N-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-N-}R_2$$

CH_2

والمجاميع الفعاله على مجاميع الفينول والاندول الحلقية للبروتينات فالتأثير المتصلب ليست نتيجة التفاعلات الاولية بل بسبب التفاعلات الثانوية الذي تكون مجاميع

كحولية CH_2OH- بواسطة الربط العرضي مثل مجاميع كوانيديل، الامايد الاولية والامينية.


$$R_1NHCH_2OH + H_2NCOR_2 \longrightarrow R_1NHCH_2NHCOR_2 + H_2O$$





$$R_1\text{-}NHCH_2OH + H_2N\text{-}C(=NH)\text{-}NHR_2 \longrightarrow R_1\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C(=NH)\text{-}NHR_2 + H_2O$$

2. **التفاعلات اللونية:** خزن الحليب المركز والمجفف لفترة طويلة من الزمن تؤدي الى تكوين اللون البني او الاسمر وخاصة في الحليب المجفف مرتفع الرطوبة وكذلك يعطي طعم غير مرغوب. فان تلك المنتجات غذائية مناسبة للاستهلاك البشري وهذا اللون الاسمر بسبب تفاعلات ميلارد أي بين المجاميع الامينية للحامض الاميني اللايسين في كيزين الحليب والمجموعة الالديهايدية في اللاكتوز التكوين معقد كيزين – لاكتوز حيث يعجل التفاعل اللوني بواسطة زيادة درجة الحرارة والاس الهيدروجيني ومحتوى الرطوبة في البروتينات أي الرطوبة النسبية الذي يعرض او يخزن فيها الحليب حيث تعطي اللون الاسمر وانخفاض قابلية انتشار البروتينات في الماء ومن منتجات اللون الاسمر هو مـالتول، 5– هيدروكسي مثيل –2– فارفورال الديهايد، فارفورال كحولي وهذه التفاعلات لها علاقة بالتغذية والناحية الاقتصادية لانها تخفض استهلاك المنتجات بسبب ضعف قابلية الاستساغة والصفات الفيزياوية المظهرية للحليب المجفف ثم فقد في القيمة الغذائية من تحطيم الاحماض الامينية الاساسية والفيتامينات وفقد القيمة الغذائية وقابلية الهضم للبروتين كما تنتج مركبات سامة ومثبطة للهضم والتمثيل.
3. **التفاعل مع مركبات الهالوجين:** يكون الكيزين تحت بعض الظروف يمتص الهالوجينات وتحت بعض الظروف الاخرى مع جزء من الهالوجين كيمياويا.

فصل وتقسيم الكيزينات

يمكن فصل الكيزينات الفردية في المختبر بواسطة العديد من الطرق على اساس الفروقات في قابلية الذوبان في محاليل اليوريا في اس هيدروجيني 4,6 بواسطة ترسيب منتخب مع كلوريد الكالسيوم أو بواسطة اشكال مختلفة من الكروماتوكرافيا وخاصة التبادل الايوني اوكروماتوكرافيا السائل للحالة الانجاز العالي للحالة العكسية ويمكن تطوير تقنات لعزل وتقسيم الكيزينات على نطاق تجاري لتطبيقات خاصة مثل بيتا كيزين الذي يملك نشاط سطحي مرتفع جدا والذي يستعمل كمستحلب أو عامل تكوين الرغوة ويحتوي حليب الام بيتا وكابا كيزينات الا انه يحتوي محتوى منخفض جدا من الفا – اس – 1 –كيزين كما كابا كيزين المسؤول عن قابلية ثبات حبيبات الكيزين يمكن الاستفادة منه كمادة مضافة في بعض منتجات الالبان وتحتوي كل بروتينات الحليب الاساسية صفات حيوية عند يتم تحريرها من البروتين بواسطة الانزيمات المحللة للبروتين وابسط مثال لها هو تحضير الببتيدات الفعاله حيويا مثل بيتا كيزينومورفينات فالطبيعة غير المتجانسة للكيزين وتسلسل فصل مكوناته الى مناطق مميزة تستعمل كوسيلة لفصل وعزل اقسام الكيزينات، فإن هناك عدد من الطرق المستعملة لفصل الكيزينات اعتمادا على الصفات الاساسية لاقسام الكيزينات ومن الطرق هي تقسيم المكونات بنسبة على اساس صفاتها مثل قابلية الذوبان في المذيبات المختلفة أو استعمال اليوريا وهناك طرق لفصل مكونات الكيزين الحاوية نسبة منخفضة من الفسفور هي استخلاص الكيزين مع 5% ايثانول ساخن او تقسيم الكيزينات بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني لمحلول كيزينات الصوديوم من 3 – 4 مع حامض الهيدروكلوريك وفيما يلي الطرق:

1. **الطرق التقليدية لفصل الكيزين:** يستعمل الكيزين الكلي لفصل الكيزينات الغروية الذي يحضر بواسطة طرق مختلفة مثل الترسيب بواسطة تحميض الحليب الفرز الى اس هيدروجيني4,6بدرجة 20م مع حامض الهيدروكلوريك او الحصول عليه بواسطة ترسيب الحبيبات بالطرد المركزي بسرعة 45000 ج بدرجة 37م لمدة 90 دقيقة ثم تنظيم الحليب الفرز الى0,07 مولار كلوريد الكالسيوم في اس هيدروجيني من 6,6- 6,8، التقسيم العام للكيزين الكلي الذي يذوب في0,25 مولار كالسيوم ايوني في اس هيدروجيني7 وبدرجة 37م ثم غير ذائب حيث ان الاقسام غير الحساسة للكالسيوم تكون حبيبات مع ثبات الاقسام الحساسة للكالسيوم بتركيز ايون الكالسيوم، فأن تلك الاقسام تكون غير حساسة فأن الاقسام الحساسة للكالسيوم يرمز لها s الذي تحتوي

نسبة عالية من كابا – كيزين الذي تعرف بالغرويات الخاصة لثبات الحبيبة بالاضافة الى بيتا – كيزين ولمتا كيزين λ-casein وهي خليط من البروتينات الذي تكون ناتجة عن عمليات التصنيع او التحليل المائي للبروتين فالاقسام الحساسة للكالسيوم تتضمن الفا–اس–1– كيزين والفا–اس–2– كيزين وبيتا – كيزين بسبب قوة ارتباط او تداخل الكيزينات، يجب وجود عوامل لها القابلية للتفكك لكي يسهل تقسيمها الى البروتينات الغروية مثل اليوريا حيث تقسم الكيزينات في اس هيدروجيني 6,6 مولار يوريا الى الفا – كيزين وهو خليط من الفا– اس – كيزين وكابا– كيزين ولمتا – كيزين ثم بيتا – كيزين وكاما – كيزين ثم يخفف المحلول الى4,6 يوريا الذي يرسب الفا– كيزين ثم يتم خفض الكيزين الى1,7مولار في اس هيدروجيني4,7 لترسيب بيتا– كيزين واخيرا ترسيب كابا– كيزين بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم لتقسيم معقد الفا– كيزين ويستعمل اما الفا– كيزين كلي او كيزين كلي كمصدر له ثم الذوبان في اليوريا الحاوية حوامض قوية، فان كابا– كيزين يحصل علية من ترسيب الكيزينات الاخرى من محاليل اليوريا المركزة بواسطة التنظيم الى 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك او اس هيدروجيني من3,1–5,1مع حامض الكبريتيك، اقسام الكيزين الاخرى مشتقة من هذه الطرق وهي الفا – كيزين الذي يحصل عليه كراسب ويمكن ان يكون متجانس عندما الفا – كيزين الكلي كمصدر له بينما لمتا – كيزين يحصل عليه بواسطة تحوير قليل في طريقة ثلاثي كلورو حامض الخليك وعندما الكيزين الكلي يكون مستعمل في طرق الفصل، فان الفا–اس–صفر او الفا– اس–1– كيزين يحصل عليها بشكل نقي نسبيا من تقسيم البروتينات الحساسة للكالسيوم بواسطة عدم الذوبان في6,6 مولار يوريا ثم تنظيم الاس الهيدروجيني الى4,5 مولار وترسيب البروتينات المرغوبةبواسطة تخفيف المحلول الى3,3 مولار، قابلية الذوبان المختلفة في الايثانول تستعمل كوسيلة لتقسيم الكيزينات لأن الاشكال النقية من كابا– كيزين يحصل عليها بواسطة الترسيب من 5% ايثانول في اس هيدروجيني7,2مع خلات الامونيا.

2. **التقسيم بواسطة قابلية الذوبان في الماء:** طريقة وارنز عام 1944 الذي فيها الكيزين الحامضي يذاب في هيدروكسيد الصوديوم يعطي 1% محلول مع الاس الهيدروجيني 6,5 ثم ينظم الاس الهيدروجيني للمحلول الى3,5 مع حامض الهيدروكلوريك المخف ويبرد الى 2م ثم يخفف الى تركيز بروتيني بين0,25% ويضاف له 0,01ع هيدروكسيد الصوديوم حتى اس هيدروجيني4,2ع ويحصل تكوين راسب في تلك المرحلة ثم يضاف هيدروكسيد الصوديوم حتى يتكون راشح صافي يحصل علية بواسطة الطرد المركزي

غالبا ما يحدث في اس هيدروجيني4,4 ثم يذاب الراسب ثم تعاد العملية 6 مرات للحصول على بروتين هو الفا – كيزين.

3. طريقة الكحول: طريقة هب واخرون عام 1952 الذي فيها الكيزين الحامضي يذاب في محلول قلوي ثم اضافة الكحول وخلات الامونيـــوم لجعل التركيز النهائي 0,2، 0,5 مولار على التوالي حيث ينظم الاس الهيدروجيني للمحلول الكيزيني الى 6,5 بواسطة اضافة 1ع من حامض الخليك في 50% كحول وعند اضـــافة ثلث كمية الكيزين للحصول على الجزء A وعند تحليل هذا الجزء يعطي 92% من الفا – كيزين و 8% من بيتا – كيزين، الراشح من هذا الجزء ينظم الى اس هيدروجيني 5,7 مع اضافة حامض الخليك في 50% كحول حيث يظهر راسب هو الجزء B الذي يتالف من 5\2 الكيزين الكلي المولف من 80% من بيتا- كيزين و 20% من كابا – كيزين، البروتين في الراشح يترسب بواسطة التبريد الى 2م او يخفف مع حجم مساوي من الماء بدرجة حرارة الغرفة يعرف الجزءC هذا الراسب يحتوي كمية متساوية من الفا – كيزين وبيتا – كيزين وحوالي 10% من كابا – كيزين.

4. طريقة اليوريا: وهذه الطريقة يطلق عليها طريقة هب واخرون 1952، يذاب الكيزين الجاف او الرطب في 6,6 مولار يوريا للحصول على الاقسام بواسطة الانخفاض التدريجي لتركيز اليوريا مع اضافة ماء ففي تركيز 6,6 مولار يوريا فأن الكيزين الكلي يكون ذائب كليا عندالانخفاض لتركيز اليوريا الى نقطة التعادل الكهربائي للكيزين بواسطة اضافة الماء، فان الفا – كيزين يترسب ويكون غير ذائب في تلك التركيز من اليوريا، الفا كيزين يكون مترسب من الراشح الحاوي بروتينات ذائبة في تركيز 4,6 مولار يوريا هو بيتا – كيزين ثم الانخفاض في تركيز اليوريا الى 1,7 مولار مع الماء، فان الفا كيزين غير الذائب في هذا التركيز من اليوريا يظهر بشكل راسب، يترسب بيتا – كيزين من الفا– كيزين بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم الى تركيز6,1مولار ويمكن تنقية الفا وبيتا – كيزين بواسطة اعادة الترسيب للجزء الخام في نفس تركيز اليوريا.

5. طريقة كلوريد الكالسيوم: وهي طريقة تستعمل لفصل اجزاء الكيزين باستعمال تركيز زائد من كلوريد الكالسيوم في المحلول حيث اجريت تحورات للطريقة بواسطة استعمال سترات بدلا من اوكزالات لازالة الكالسيوم.

التحلل المائي للكيزين

1. التحلل الحامضي: تحرير التيروسين او التربتوفين او السستين او الارجنين من الكيزين بواسطة التحلل المائي للبروتين في اوتوكلاف لمدة 30-45 دقيقة تحت ضغط6,7 كغم ضغط كما ان التحلل المائي لمحلول 50% من معلق الكيزين في الماء بوجود ثاني اوكسيد الكربون في 50-60 ضغط جوي حيث لوحظ زيادة في قابلية الذوبان للكيزين مع ارتفاع درجة الحرارة وهي من 150- 160 م لمدة 3 ساعات بدرجة 100-120م فانه يسبب تحلل 23% من الكيزين وبدرجة 150-160 م يحصل تحلل 38%، ترسيب البروتينات بواسطة حامض الخليك ثلاثي الكلور يقل مع زيادة الحامض، فقد في التربتوفين يترسب عندما يسخن لمدة 4 ساعات بدرجة 100م كما يحصل تحطيم الاحماض الامينية في البروتينات بواسطة اوتوكلاف 50% من اللايسين مع تحطيم الهستدين، الكيزين المتحلل حامضيا يستعمل كوسيلة للتقدير الميكروبي للتربتوفين والمثيونين بعد المعاملة مع بيروكسيد الهيدروجين حيث ان الكيزين المتحلل قلويا يستعمل في تقدير الارجنين والسستين.
2. التحلل الانزيمي: يحصل ظهور ببتونات وببتيدات بواسطة التحلل المائي، فأن 70% من الكيزين بتحلل انزيميا بواسطة بعض الانزيمات المحلله للبروتين مثل الببسين والبابين والتربسين وهذه الانزيمات تنتج 31 ، 64 و95% ببتونات على التوالي، الصفات الكيمياوية للمنتجات مثل المنتجات ببتيدية وهي 84% هي ايكاببتيدات، 14% ببتيدات رباعية، 2% احماض امينية حرة ومنتجات البابين الذي تحتوي 68% ايكاببتيدات و29% ببتيدات خماسية و 3% احماض امينية حرة ومنتجات التربسين تحتوى 6% ببتيدات خماسية و 33% ببتيدات رباعية و 13% ببتيدات ثلاثية و 43% ببتيدات ثنائية و 5% احماض امينية حرة.

تأثير المنفحة على الكيزينات

عمل الرنين على الحليب ناتج عن تخثرة بسبب التغيرات الرئيسية الذي تحدث عندما يعامل الحليب بالمنفحة لتكوين خثرة مرئية ولا يحصل تغير كلي في تركيب الحليب لان الخثرة المتكونه بواسطة اقسام الكيزين للحليب والدهن يمكن ذوبانها باضافة محلول قلوي، الوظيفة الفسيولوجية الرئيسية للرنين هي هضم الحليب في البيئة الحامضية من معدة العجول الرضيعة ويمكن انجاز تلك الوظيفة بواسطة الببسين حيث يزداد نشاط الرنين في الاس الهيدروجيني الحليب الاعتيادي بالرنين الذي يكون مبني على اساس تحويل الكيزين

الطبيعي الى شكل جديد يعرف بارا-كيزين الذي يتكتل بوجود ايون الكالسيوم ويحدث تخثر الحليب في مرحلتين منفصله هما المرحلة الاولية الذي فيها الانزيم في اس هيدروجيني من 3- 6 يهاجم كابا- كيزين ثم تحطيم قابلية لثبات الكيزينات الاخرى والمرحله اللاانزيمية او الثانوية الذي فيها يحصل تجمع حبيبات الكيزين بوجود ايونات الكالسيوم وتقريبا كلا الحالتين تحدث في آن واحد بالاضافة الى ذلك هناك حالة أخرى يحصل فيها تحليل تدريجي للكيزينات بعد التخثر بسبب نشاط الانزيمات المحللة للبروتين مما ينتج تحرير نتروجين غير بروتيني ذائب في 12% حامض الخليك ثلاثي الكلور حيث ان التاثير الاولي يسبب تكوين بارا- كيزين مع تحرير كلايكوماكروببتيد ذو وزن جزيئي 6000- 8000 بسبب التاثير للاولي للرنين على الكيزين حيث ان كابا - كيزين يلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين الذي يحطم بواسطة نشاط الرنين خلال تخثر الحليب فالوقت اللازم لتخثر كابا - كيزين الى بارا- كابا- كيزين.

مراحل تخثر الحليب بالمنفحة

1. المرحلة الاولية: وهي ما يطلق عليها المرحلة الانزيمية الذي فيها يحصل تحطيم كابا- كيزين الذي يحمي الفا-اس- كيزين وبيتا- كيزين من الترسيب بواسطة ايونات الكالسيوم حيث ان محتوى كابا- كيزين، الفا- كيزين وبيتا- كيزين في الحليب الفرز هي 8-15% و45-55% و25-35% من بروتينات الحليب على التوالي حيث يفقد قابلية التثبيت بوجود المنفحة، حيث يتحرر نتروجين غير بروتيني من الكيزين بواسطة نشاط المنفحة وبصورة خاصة من كابا- كيزين الا ان تأثير المنفحة على الكيزينات الاخرى خلال التخثر يكون ثانوي حيث يبقى 23-30% من النتروجين الكلي في المحلول وعند نشاط الرنين على الكيزين الكلي فانه يحتاج الى كالسيوم ايوني لتكوين خثرة أو راسب عندما يهاجم كابا- كيزين بواسطة المنفحة مما يفقد قابلية الثبات للحبيبات وبوجود ايون الكالسيوم لأن الكيزينات الحساسة للكالسيوم مع بارا- كابا- كيزين غير الذائب تكون خثرة، فأن تشقق نتروجين غير بروتيني من كابا- كيزين يحطم قابلية الثبات مما يترك محلول يحتوي على 23% من نتروجين كابا- كيزين، بيتا- كيزين بينما كلايكوماكروببتيد يكون محب للماء ويحتوي 30% كربوهيدرات او 28-29% كربوهيدرات مولفة من 10% كلوكوز امين، 7-8% كالاكتوز و14-15% حامض السياليك والصفات المحبة للماء هي الكربوهيدرات في كلايكوماكروببتيد المسؤول عن قوة ثبات كابا -كيزين لان الكربوهيدرات تكون ذائبة بعد نشاط المنفحة

ويمكن ازالة 97% من حامض السياليك من كابا-كيزين بدون التأثير على قابلية ثبات كابا- كيزين مما ينتج عدد من الكربوهيدرات لها تاثير قليل على صفات ثبات كابا- كيزين ووجوده في الكلايكوماكروببتيد يقلل قابلية ذوبانه في 12% من حامض الخليك ثلاثي الكلور وهذا يشير بأن 1\ 3 النتروجين غير البروتيني متحرر بواسطة الرنين يكون ذائب في 12% من الحامض وان الاحماض الامينية في 2 \ 3 الطرف الاميني من كابا- كيزين تكون محبة للدهن بينما 1 \ 3 الطرف الحامضي يكون محب للماء حيث ان التحرير الانزيمي للماكروببتيد من كابا – كيزين ناتج عن تحليل الاصرة الببتيدية والماكروببتيد المتحرر بواسطة الرنين يحتوي فوسفوسيرين وليست احماض عطرية ولا احماض امينية حاوية كبريت ولا ارجنين حيث يكون الطرف الحامضي خالي من الفالين، الانين، تربتوفين وسيرين ونتيجة نشاط الرنين على كابا- كيزين يحصل تحويل 25% من كابا- كيزين الى مواد ذائبة و75% مواد غير ذائبة هي كلايكوماكروببتيد وبارا- كابا- كيزين على التوالي حيث يحتوي كلايكوماكروببتيد حوالي 11% نتروجين بالاضافة الى ذلك فان الكلايكوماكروببتيد يحتوي مثيونين واحد فقط في حليب للابقار والاغنام يظهر كحامض للطرف الاميني، فان اصرة فنيل الانين – مثيونين تكون متحلله خلال عمل الرنين على كابا- كيزين في الموقع 105 و106 على التوالي (جدول-75).

2. **المرحلة الثانوية:** وهي المرحلة اللا انزيميه لتخثر الحليب والذي تتضمن تحطيم قابلية الثبات للكابا-كيزين بواسطة الرنين وهي الذي تجعل الكيزينات الاخرى حساسة لتخثر الحليب بوجود ايون الكالسيوم ولا يحصل تخثر في غياب الكالسيوم الايوني فأن بارا- كيزين يكون حساس جدا للتغيرات القليلة في الكالسيوم قريب من التركيز اللازم للتخثر حيث ان 0,3 ملي مول لكل لتر وتكون الكمية حرجة من 3-4 ملي.

جدول (75) التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية في كابا- كيزين ونواتج تحلله.

الاحماض الامينية	كابا – كيزين	بارا- كابا- كيزين	كلايكوماكروببتيد
Asp	11.0	8.2	3.3
Thr	12.1	.25	7.4
Ser	11.0	7.6	3.4
Glu	24.9	17.9	8.7
Pro	17.5	12.9	5.3
Gly	2.6	1.7	0.8
Ala	13.4	9.7	4.0
Cys	1.9	1.8	-
Val	10.2	6.5	3.9

الاحماض الامينية	كابا – كيزين	بارا- كابا- كيزين	كلايكوماكروببتيد
Met	1.9	1.3	0.6
Ile	11.5	7.4	4.8
Leu	8.7	8.0	0.6
Tyr	8.8	8.8	-
Phe	4.2	4.1	0.2
Lys	9.1	7.0	2.5
His	3.0	2.9	–
Arg	5.0	5.0	0.3
Total	156.8	116.0	46.5

مول لكل لتر باي درجة حرارة، الكالسيوم اللازم للتخثر يتأثر بولسطة وجود ايونات اخرى حيث يحتاج ضعف كمية الكالسيوم من المغنيسيوم والسترونتيوم حيث يقل وقت التخثر للحليب بالمنفحة مع زيادة تركيز كلوريد الكالسيوم، فأن حبيبات الكيزين موجودة في الحليب بشكل مرتبط مع معقد سترات – فوسفات الكالسيوم الغروية حيث تكون ثابته تجاه ايون الكالسيوم حيث يصل تجمع حبيبات الكيزين قبل اكمال عمل الرنين مما يجعل المرحلتين متداخلة فيما بينها وهذا التركيب الخيطي قصير مرتبط بالحبيبة مما يكون الياف كبيرة ومن ثم تتجمع الذي تحجز في داخلها حبيبات الدهن وبروتينات الشرش ودور الكالسيوم هو الربط العرضي الذي يزيل ثبات الكيزينات الاخرى خلال تكوين الخثرة ونتيجة التداخلات بين بعض المجاميع الوظيفية مثل الاميدازول، الكوانيدين، الامين، فوسفات الاستر، الفوسفات الغروية والكالسيوم ويحصل تخثر الحليب مع نضوح الشرش ويتوقف خروج الشرش على تركيز الكالسيوم والحموضة ففي الحليب يساعد الغرف المائي حول جزيئات الكيزين على عدم فقدان الماء ونتيجة تحلل كابا- كيزين، فأن الغلاف يزول مما يفسح المجال امام خروج الماء.

3. **المرحلة الثالثة:** وهي مرحلة غير اساسية في تخثر الحليب بالمنفحة حيث يحصل تحلل مائي للكيزين بفعل تأثير المنفحة ونتيجة ذلك تنتج مواد ذو وزن جزيئي عالي مما يؤدي ذلك الى انتاج ببتيدات عديدة الذي يتوقف فعل الانزيم بسبب مقاومتها للتاثير على الانزيم ولم تحدد طبيعة الارتباط الحاصل بين بارا-كابا – كيزين وكلايكوماكروببتيد حيث يعتقد بان تكون رابطة الاستر بين فنيل الانين وكلايكوماكروببتيد.

العوامل المؤثرة على تخثر الحليب بالمنفحة

1. **الاس الهيدروجيني**: انخفاض الاس الهيدروجيني من6,7-5,7، فإن الوقت اللازم لتخثر الحليب يقل ثلاثة اضعاف حيث ان تأثير الاس الهيدروجيني على الحالة الانزيمية لتخثر الحليب تكون ثانوية بالمقارنة الى تأثيره على التجمع، سرعة زيادة تماسك الخثرة تزيد مع انخفاض الاس الهيدروجيني من6,3-6,8 وعندما يكون وقت التخثر ثابت، فأن العوامل المختلفة تؤثر على تكوين الخثرة وتكوين الكيزين ويحصل اختزال الوقت بسبب التحميض مع حامض الهيدروكلوريك ناتج عن تغير في نشاط الكالسيوم الايوني، التحميض المباشر بسبب اختزال فوسفات الكالسيوم الغروية وزيادة الكالسيوم الايوني عند تحميض الحليب مع حامض الستريك والكالسيوم الايوني يبقى ثابت، فأن تركيز فوسفات الكالسيوم الغروية تقل مع زيادة وقت التخثر وكذلك فأن فوسفات الكالسيوم الغروية عامل مهم في التأثير على وقت التخثر.
2. **تركيز المادة الذي يعمل عليها الانزيم**: وقت تخثر الحليب يبقى ثابت عندما يزداد تركيز الحليب بواسطة الترشيح الا ان كمية الكيزين لا تندمج مع الخثرة ومع زيادة الوقت اللازم للتخثر110% من الكيزين في الحليب غير المركز الذي لا يندمج الى الخثرة في وقت التخثر حيث ان 50% يكون غير مندمج في الحليب المركز لان سلوك الكيزينات الذائبة يمكن ان يقدر الصفا النهائية للخثرة ونسبة الكيزين الذي يكون الخثرة النهائية الذي يقل مع زيادة وقت التخثر.
3. **تاريخ درجة الحرارة**: تبريد الحليب الخام وحجزة بدرجة حرارة منخفضة تزيد وقت تخثر الحليب بالمنفحة بدرجة 20-30 م وتأثير درجة الحرارة من صفر الى 60م على قابلية التخثر للحليب بواسطة المنفحة تكون عكسية، فأن تسخين الحليب يسبب نقل في الفوسفات والكالسيوم الذائبة الى معقد كيزينات فوسفات الكالسيوم الغروية مما يزيد من حساسية كابا- كيزين الى ايون الكالسيوم المسؤول عن انخفاض وقت تخثر الحليب فالاختزال في درجة الحرارة يسبب تأثير عكسي مما يحول الكالسيوم والفوسفات من حالة غروية الى ايونية فإن تفكك فوسفات الكالسيوم مما تقلل من حساسية بارا- كيزينات الى الترسيب بواسطة ايونات الكالسيوم وزيادة وقت تخثر الحليب له علاقة عكسية الى نسبة الفوسفات الغروية الى الذائبة ومحتوى الكالسيوم الكلي للحليب اضافة كلوريد الكالسيوم بقلل من حساسية الحليب للتاثر بالتبريد والتعتيق.
4. **درجة الحرارة**: انخفاض درجة الحرارة بواسطة 10م تقلل من الحالة الانزيمية بواسطة العامل 2 وحالة التجمع بالعامل من 11-12، انخفاض الحرارة اقل من 8 م ويحصل

تحليل كابا- كيزين في غياب التخثر حيث يحصل تخثر الحليب عند تدفئته، فإن درجة الحرارة المنخفضة غير كافية لمنع التجمع بعد التحلل المائي للبروتين بواسطة انزيم مثبط، تأثير درجة الحرارة على التجمع، فأن التداخلات بين المجاميع غير المحبة للماء تلعب دوراً مهماً في تجمع الحبيبات وتكوين الخثرة.

5. **تباينات طبيعة الحليب:** الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع يعطي خثرة ضعيفة وتخثر بطئ ويختلف الحليب من الحيوانات الصحية في قابلية ثباته للتخثر مع الرنين فالحليب الخالي من الامراض مع صفات تخثر بطئ وضعيف يسبب مشاكل خلال صناعة الجبن ويحصل تخثر بطئ وضعيف خلال فترات من اقصى لافراز الحليب فإن اضافة الحامض او كلوريد الكالسيوم الى الحليب بطئ التخثر يسبب بعض التحسينات ويجب معرفة فيما اذا كانت الفروقات في صفات التخثر بسبب انخفاض في الاس الهيدروجيني والشد السطحي وحساسية تخثر الحليب بالمنفحة لان دهن الحليب يكون اكثر حساسية للتحليل بواسطة اللايبيز كما وجد ان الاحماض الدهنية الحرة مثل الليوريك، الميرستيك، البالمتيك في الحليب المعتق بدرجة حرارة منخفضة بطئة التحلل او يتوقف كليا، تخثر الحليب بواسطة الرنين بدرجة 35م ويمكن ازالة التأثير المثبط بواسطة تدفئة الحليب الى درجة حرارة فوق درجة الانصهار للاحماض الدهنية المثبطة ثم تبريد الى 35م واضافة الرنين، حامض الكابريك والاولييك تثبط تخثر الحليب بالمنفحة الا ان الاحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي تفعل ذلك لان الاحماض الدهنية الصلبة تمتص على جزيئات الكيزينات في الحليب مما تقل حساسيتها للرنين، التجنيس يسرع وقت تخثر الحليب بالمنفحة بينما القشطة يقل تماسك الخثرة، حضن الحليب مع0,25-1% بادئ بكتريا حامض اللاكتيك قبل الخزن المبرد بدرجة 4-5م ويقل تأثير التبريد – التعتيق على درجة تخثر الحليب بالمنفحة بواسطة 40-50%، تسخين الحليب الى درجة 65-100 م لمدة 30 دقيقة تسبب زيادة في وقت التجنيس الذي يسرع من وقت تخثر الحليب بالمنفحة بينما القشطة تقلل من تماسك الخثرة، حضن الحليب مع 0,25-1% بادئ بكتريا حامض اللاكتيك قبل الخزن المبرد بدرجة 4-5 م ويقل تاثير التبريد- -التعتيق على درجة تخثر الحليب بالمنفحة بواسطة 40-50%، تسخين الحليب الى درجة 65-100م لمدة 30 دقيقة تسبب زيادة في وقت تخثر الحليب، لأن المعاملة الحرارية تسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية مع انخفاض الاس الهيدروجيني، فالتبريد يسبب تفكك تلك الاملاح وزيادة الاس الهيدروجيني، فأن الزيادة في وقت التخثر ثم تعريض الحليب الى درجة حرارة مما يسبب تغيرات في بروتينات الحليب كما ان بيتا- لاكتوكلوبيولينات يزيد من تخثر الحليب

بالمنفحة في الحليب المسخن على درجة 85 م لمدة 30 دقيقة بسبب تداخلها مع كابا- كيزين.

6. **تأثير الكالسيوم:** اضافة كلوريد الكالسيوم الى الحليب يقلل الوقت اللازم للتخثر فأن اضافة0,02% كلوريد الكالسيوم الى الحليب لصناعة الجبن تكون كمية مسموح بها مما تقلل من الوقت اللازم لتكوين الخثرة الا ان الاضافة لغاية0,05% يسبب اختزال الوقت للحد الادنى وارتفاع محتوى يعيق وقت تخثر الحليب مما يكون خثرة ضعيفة.
7. **تأثير الانزيم:** تستعمل انزيمات تخثر الحليب من مصادرها الحيوانية والميكروبية والنباتية في صناعة الجبن فأن عمل الانزيمات الحيوانية هو تحليل مائي للبروتين في اواصر معينه في كابا- كيزين فالانزيمات المختلفة تختلف في فعاليتها لتحليل البروتين فأن النسبة المنخفضة من نشاط الانزيمات المحلله للبروتين لتخثر الحليب تكون اساسية لاستبدال المنفحة المستخلصة من المعدة الرابعة للعجول الرضيعة فأن استعمال انزيمات البروتينيزات من ضمنها منفحة العجل او الابقار الحاوية على 50% ببسين أو استعمال بروتينيزات من مصدر ميكروبي مثل مستخلصات Mucor miehei, Endobia parasitica Mucor basillus، الانزيمات البديلة للمنفحة تكون قابليتها للتحلل المائي للبروتين تعطي تغيرات غير مرغوبة لقوام الجبن خلال الانضاج وتختلف سرعة تماسك الخثرة من انزيم لاخر.

الية انزيم الرنين: تخثر الحليب بالمنفحة ذات اهمية كبيرة في علم الالبان لأن انزيم الرنين مسؤول عن تخثر الحليب فهو يوجد في المعدة الرابعة للعجول والحملان الرضيعة فأن اضلافة مستخلص تلك المعدة الى الحليب يكون مسؤول عن تخثر الحليب فأن الخثرة تتكون بسبب التغير في الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتين الحليب الرئيسي (الكيزين) نتيجة تغيرات في الصفات الفيزياوية للكيزين فأن الحليب تطرأ عليه سلسلة من التفاعلات تتضمن الكيزين وايونات الكالسيوم الذي تؤدي الى تكوين الخثرة.

فعل الرنين: يفرز انزيم الرنين في المعدة الرابعة للعجول والحملان الرضيعة وهو معروف بسبب دورة الفعال في هضم الحليب وهوعال غير فعال يعرف مولد الرنين حيث يصبح فعال في الوسط الحامضي بواسطة تحرير ببتيد وهو من الانزيمات الهاضمة مثل الببسين والببتيديز ومدى نشاطه يعتمد على عدة عوامل مثل عمر العجل او الحمل، تحضيرات الانزيم المتجانس يحصل عليه من المعدة الرابعة للعجول الرضيعة خلال استخلاص الانزيم من المعدة، فالخطوة الاساسية هي التغيرات في الاس الهيدروجيني الى الوسط لضمان نشاط

كامل للرنين المولد الى رنينى فعال وهو منتوج يملك صفة التخثر للحليب، يحضر الرنين التجاري من المعدة الرابعة للعجول الرضيعة بطريقتين هما اما النفخ الجاف او التمليح حيث ان في الطريقة الاولى الذي تكون اكثر شيوعا في اوروبا ونيوزلندة الذي فيها محتويات المعدة تنتفخ بالهواء وتجفف بينما الطريقة الثانية تستعمل في امريكا وتتم بفتح المعدة ثم تعبأ بالملح الجاف ثم تنظف وتجفف قبل الاستخلاص ثم تنقى ومن ثم يرشح ويعدل النشاط بواسطة تركيز الملح والاس الهيدروجيني والخزن، تصنع المنفحة اما بشكل سائلاو جاف، المنفحة السائلة تحفظ في محتوى ملحي مرتفع من 14-20% واستعمال مواد حافظة مثل بنزوات الصوديوم وبرولين كلايكول السائل بعد اعادة نشاطة بواسطة الحامض وتشبعة في محلول كلوريد الصوديوم او الحصول عليها بطريقة الحقن.

صفات المنفحة: الرنين مستحضر غير متجانس يحتوي مولد الرنين الذي يمكن فصله من الجزء الفعال حيث تكون هناك ثلاث اشكال هي C,B,A وهناك شكلين من مولد الرنين حيث يظهر الرنين A من مولد الرنينA والرنين B من مولد الرنين B حيث تتاثر سرعة نشاط مولد الرنين بواسطة كلوريد الصوديوم، الاس الهيدروجيني والببسين، الببسين له القابلية لتثبيط مولد الرنين في اس هيدروجيني من 5-6% بدرجة 25م مع تداخل قليل من المنفحة، اضافة 1 مولار من كلوريد الصوديوم يعيق تنشيط الرنين، الببسين اكثر قابلية تحليل للبروتين من الرنين على الكيزين في اس هيدروجيني من 2-6، نشاط الرنين والببسين لتحليل البروتين الذي يمكن تميزها عن الانزيمات الاخرى المخثرة للحليب ومن الصفات العامة للرنين هي قوة تجبن عالية، قابلية حفظ طويلة، خالي من الاحياء المجهرية الضارة في الجبن، خالي من الانزيمات عدا الرنين وذات نشاط وحيوية عالية حيث تنخفض فعالية الانزيم على الجبن مع انخفاض درجة الحرارة الى 15م او اقل ودرجة الحرارة لنشاطه هي 34- 38م وارتفاع درجة الحرارة اكثر من 50م تخفض فعاليته بينما تزداد فعاليته عند رفع الحموضة حيث ان الاس الهيدروجيني الامثل لنشاطه هو 5,4.

تركيب الاحماض الامينية للرنين: التحليل الكامل للاحماض الامينية للرنين محسوبة على اساس الوزن الجزيئي 3-400 والذي تحتوي 19 حامض اميني ومدى الاحماض الامينية في الرنين مبين في الجدول (76).

العوامل المؤثرة على قابلية ثبات الرنين: تقدر قابلية ثبات الرنين بواسطة انخفاض نشاط التخثر خلال 96 ساعة بدرجة 20-30 م والذي تكون اقصى ما يمكن ان يحدث ما بين اس هيدروجيني من 5-6 واكثر من 6، فأن الانزيم يطرأ عليه التغيرات التالية وهي

زيادة فقد نشاط الانزيم مع زيادة الاس الهيدروجيني وترسيب الرنين وحدوث دنترة حيث يقل نشاط الرنين بين اس هيدروجيني 3 و 5 في محلول منظم ذو

جدول (76) مدى الاحماض الامينية في الرنين.

حامض اميني	المدى	حامض اميني	المدى	حامض اميني	المدى
اسبارتيك	41-30	كلايسين	25-23	لايسين	8-7
ثريونين	20-17	اللانين	13-12	تربتوفين	5-2
سيرين	28-24	فالين	31-21	فنيل الانين	14
كلوتاميك	29-27	ارجنين	5-3	تيروسين	16-12
برولين	15-14	هستدين	6-4	Ile +Leu	31-15
مثيونين	7-2	سستائين	5-1	امونيا	29-27

قوة ايونية 0,03-1 ثم درجة حرارة منخفضة ، تقل قابلية الذوبان مع الاس الهيدروجيني 3,8 الناتجة عن فقد 35% من النشاط بدرجة 30 م واكثر من 96 ساعة وزيادة القوة الايونية من 0,03-1 مع محلول كلوريد الصوديوم، فأن النشاط يقل لحد 70% تحت تأثير لاكتات الصوديوم وكبريتات الامونيوم وكلوريد الصوديوم والبوتاسيوم ففي اس هيدروجيني اكثر من 8، فان الرنين يفقد قابلية للتخثر مع تغيرات عكسية بسبب تغير في اللزوجة وامتصاص الاشعة فوق البنفسجية وعندما يستعمل حامض الكلوتاميك لاستخلاص المنفحة من العجول الرضيعة الحية فان هناك اختزال في وقت تخثر الحليب بالمنفحة من 5,1-3,7-7,3% بدرجة من 9 – 22 م او من 9,2% بدرجة 35 م بينما الاختزال في حالة المنفحة في العجول المذبوحة من 4,3-9%، 3,5-18,2% وجد حامض الاسبارتيك بكميات من 27 – 160 ملغم لكل 100 مل الى 1 غم لكل 100 مل في محاليل المنفحة من العجول الحية والمذبوحة الذي يزداد نشاطه.

حساسية الكيزين للمنفحة

1. تحرير حامض السياليك: يتحرر حامض السياليك من الكيزين الحامض بواسطة نشاط المنفحة وتحرير حامض السياليك بواسطة المنفحة من الكيزين اكثر من الكيزين الحامض ومحتوى حامض السياليك لكل وحدة كلايكوببتيد متحرر لا يختلف عن الكيزينات الحبيبية والحامضية.

2. **تطوير التعكير في الحليب مع المنفحة:** يحصل تطور التعكير عند اضافة المنفحة الى الكيزين الحبيبي الا انه لا يحدث مع الكيزين الحامضي، فأن التطور في التعكير في الكيزين الحبيبي يتناسب مع كمية المنفحة وتركيزات الكيزين، وتفاعلات المرحلة الاولية حيث يفقد الكيزين الحبيبي بعض الصفات عندما يغسل مع محلول منظم في اس هيدروجيني4,6 ويصبح مشابه للكيزين الحامضي اضافة ايونات الكالسيوم لا يستعيد الصفة الحبيبية للكيزين الحبيبي المعامل مع الحامض وهناك علاقة بين تطوير التعكير وتحرير حامض السياليك من الكيزين الحبيبي بواسطة المنفحة وعلى اساس التداخلات بين الكيزين الحبيبي والتعكير، فأن طريقة التعكير لتقدير المنفحة باستعمال كيزين حبيبي ومن العوامل المؤثرة على التعكير مع الكيزين الحبيبي عند اضافة المنفحة مثل طبيعة المحلول المنظم والاس الهيدروجيني للمحلول المنظم وكمية المنفحة المضافة ونشاطها ودرجة الحرارة ومصدر حبيبة الكيزين ومدة خزن الكيزين في المحلول القلوي فالجزيئات الكبيرة اكثر تعكير من الصغيرة.

تقييم نشاط المنفحة: الطريقة العادية لتقييم نشاط المنفحة مبني على الاساس والملاحظات المرئية لتخثر الحليب عند اضافة الانزيم حيث ان بعض الطرق تعتمد على الملاحظات المرئية وكذلك بعض العوامل مثل تركيب الحليب، تحضير الانزيم الذي يملك انشطة مختلفة، فأن هذه الطرق تقيس نشاط الانزيم وقياس سرعة نضوح الشرش او سرعة ظهور المنتوج أو المادة الذي يعمل عليها الانزيم، فأن تخثر الحليب يتضمن تفاعلات انزيمية وغير انزيمية، فإن تركيب الحليب يسبب فروقات في وقت التخثر الذي يجعله من الصعب تقدير نشاطه وهناك طريقة تستعمل لتقييم نشاط الرنين، فأن وحدة نشاط الرنين هي كمية الانزيم اللازمة لتخثر 1 مل من الحليب القياسي معاد الذوبان في 100 ثانية بدرجة 30م والنشاط يقدر كالاتي:

نشاط الانزيم = 100 × تخفيف المحلول الاصلي من المنفحة \ وقت التخثر

قياس المنفحة مبني على اساس تغير اللزوجة خلال التخثر بالمنفحة او تقدير نشاط الرنين بواسطة طريقة التعكير حيث ان المنفحة تؤثر على الكيزين الحبيبي والحامضي وهناك فروقات مميزة في تلك الكيزينات بالنسبة للتعكير بسبب نشاط المنفحة، فأن عينه الكيزين الحبيبي يحصل لها تعكير مع نشاط المنفحة بينما الكيزين الحامضي لا يحصل له ذلك، فأن تطور التعكير يتناسب مع الانزيم وتركيز الكيزين ولا يحصل تطور للتعكير عندما الكيزين الحبيبي يغسل مع محلول منظم في اس هيدروجيني 4,6 فأن اضافة الكالسيوم لا

يستعيد الصفات الحبيبية للكيزين المعامل بالحامض وهناك علاقة بين تطور التعكير وتركيز الحبيبات بواسطة المنفحة وعلى اساس التفاعلات بين الكيزين الحبيبي والمنفحة المقترحة بطرق التعكير لتقييم المنفحة باستعمال الكيزين الحبيبي، فأن كيزين حليب الجاموس اسرع تطور للتعكير عند اضافة المنفحة مقارنة مع كيزين الابقار في تراكيز متساوية وتستعمل هذه الطريقة لتقييم نشاط المنفحة ووحدة المنفحة هي كمية الانزيم اللازمة لتخثر 10 مل من الحليب المعاد ذوبانه القياسي في 100 ثانية بدرجة 30 دقيقة ويمكن حساب النشاط= 100 × تـ\ و ت حيث ان ت هو التخفيف للمحلول الاصلي للمنفحة عندما 1 مل من التخفيف يضاف الى 10 مل من المادة الاساس او هو الكمية بالمللترات من المحلول الاصلي المضاف الى 10 مل من الحليب عندما المحلول المستعمل بدون تخفيف بينما ت هو وقت التخثر ويمكن التعبير عن نشاط المحلول المجهول بالنسبة الى القياسي، فان وحدة المنفحة لكل 1 مل من تلك المحلول يعبر عنه

$$R.U / ml = 100(Ts \backslash Tu) \times Du / Ds$$

حيث ان R.U \ مل هو وحدة الرنين \ مل من المجهول و Ts هو وقت تخثر القياسي و Tu هو وقت تخثر المجهول و Du هو تخفيف المجهول و Ds هو تخفيف القياسي.

تقدير المنفحة بواسطة طريقة التعكير turbidimetric: هناك فروقات مميزة عند دراسة تأثير انزيم الرنين على الكيزينات الحامضية والحبيبية على قابلية تطور التعكير بسبب تأثير المنفحة ويتطور التعكير للكيزين الحبيبي بينما لا يحصل ذلك في الكيزين الحامضي أي ان هناك علاقة بين قابلية التعكير في الكيزين الحبيبي ونشاط المنفحة وتطور العكارة يتناسب طرديا مع تراكيز الانزيم – الكيزين ولا يحصل تطور التعكير عند غسل الكيزين الحبيبي مع محلول منظم في اس هيدروجيني 4,6 وعند اضافة الكالسيوم لا يستعيد الصفات الحبيبية لحبيبات الكيزين المعاملة بالحامض.

مخثرات الحليب Coagulants: نظرا لعدم كفاية المنفحة المنتجة من المعدة الرابعة للعجول والحملان والجدايا الرضيعة بسب التحديدات في بعض الدول الذي تحرم ذبح الحيوانات الصغيرة مما يؤدي ذلك الى صعوبة الحصول على المنفحة بسبب الزيادة في انتاج الجبن في العالم مما يسبب ذلك زيادة الطلب على المنفحة لذلك اتجهت الدراسات حول دراسة ايجاد مصادر بديله للمنفحة الحيوانية ومن اهم تلك المصادر هي المصادر البكتيرية والفطرية والنباتية الذي يمكن استخلاصها على نطاق واسع لاستعمالها في صناعة الجبن بعد ثبوت

نجاحها وتستعمل المتخمرات التجارية في صناعة الجبن في معظم دول العالم ومن الضروري الاهتمام بنوعية المتخمرات المستعملة تحت ظروف ونضوح الشرش ويفضل استخدام منفحة الذي لها القدرة على نضوح الشرش وتقليل فقد الدهن او البروتين وان سرعة تماسك الخثرة لا يكون مهم في تقدير صفات الخثرة وان معدل الزيادة في اللزوجة بعد التخثر يختلف مع نوع المخثرات، بعض المخثرات تحتوي انزيمات عدا البروتينيزات والذي لها تأثير على صناعة الجبن او عمليات الانضاج وهناك انواع مختلفة من المخثرات هي:

1. **المخثرات الحيوانية:** تستعمل المخثرات الحيوانية (التقليدية) في صناعة الاجبان وخاصة الكيموسين (الرنين أو ما يطلق عليها المنفحة) ونتيجة للزيادة الحاصلة في انتاج الاجبان اصبح من الصعب توفيرة بكميات كافية لسد احتياجات مصانع الاجبان مما ادى ذلك الى ارتفاع ثمنه حيث اجريت عملية عزل وتوصيف العديد من الانزيمات من المصادر الحيوانية ويعد الكيموسين من اهم الانزيمات المخثرة في صناعة الجبن وذلك باستعمال المنفحة المستخلصة من المعدة الرابعة للعجول والحملان الرضيعة بعمر من 10-30 يوما والذي تكون قياسية في صناعة الاجبان المختلفة في العالم ويفضل انزيم الكيموسين الموجود في المنفحة في صناعة الاجبان لارتفاع نسبة فعاليته التخثيرية الى فعاليته التحليلية، اذ ان كمية قليلة منه تخثر كميات كبيرة من الحليب ونظرا الى الحاجة الى تربية العجول لغرض انتاج اللحوم من جهة وزيادة الطلب على الاجبان من جهة اخرى ادى ذلك الى حدوث نقص في انتاج منفحة العجول في الاسواق العالمية ويمكن استخدام انزيم الببسين كبديل لمنفحة العجول في مختلف بقاع العالم على نطاق تجاري واسع الذي يعمل في اس هيدروجيني من 6-7 والذي يسبب تخثر بطيء للحليب مما ينتج عن ذلك خثرة ضعيفة وزيادة نسبة الدهن المفقودة مع الشرش وتكون جودة ونكهة جبن الجدر المصنع باستعمال ببسين الخنزير والاغنام اقل من جبن الجدر المصنع باستعمال المنفحة التقليدية ويمكن استعمال الببسين المستخلص من معدة الدجاج في صناعة جبن الجدر حيث يكون ذو نشاط واطيء في تخثر الحليب ويعطي جبن ذي قوام ردئ ونكهة ضعيفة مع ظهور نكهات غير مرغوبة كما يمكن استخلاص الببسين من معدة اسماك الجري.
2. **المصادر البكتيرية:** تستخدم بعض انواع البكتريا الهوائية من النوع العصوي والذي تجبن الحليب وتحلل البروتينات وهي تجبن الحليب دون تكوين حموضة ولذلك يسمى بالتجبن الحلو Sweet curdling والذي تسبب الطعم المر في بعض الاحيان في الجبن وسبب ذلك هو تكوين الببتونات بسبب تحلل البروتين ومن تلك الانواع هي .B

mesentericus ; B.fusiformis ; B. brevis B.subilits, Rhizomucor miehei;S. liduefaciens ,B. cereus , Seratia ,B. prodigiosum او استخلاص الانزيم من البكتريا مثل Kluyveromyces lactis ; Bacillus subtilus وتمتاز الانزيمات البكتيرية بانها ذات نشاط واسع في درجات حرارية وحموضة او اس هيدروجيني فعلى سبيل المثال فأن .B mesentricus تجبن الحليب في اوساط حامضية مختلفة فهي تجبن الحليب بدرجة حرارة 65- 70م وهي تحلل الفا وكابا وبيتا كيزينات اسرع من المنفحة الاعتيادية.

3. **المصادر الفطرية:** استخدمت مصادر فطرية مختلفة في صناعة الجبن الا انها واجهت الكثير من الصعوبات الا ان اكثرها نجاحا هي الانزيمات المسخلصة من فطر Mucor منها Mucor Miehei Mucor iamprosporus , Mucor pusillus الذي استخدمت بكثرة في صناعة الجبن بالاضافة الى ذلك استخدم فطر Aspergillus candidus والذي يستخدم اما بشكل منفرد او مخلوط مع انواع اخرى من الفطريات او مع B. mesentricus لانتاج جبن اكثر صلابة ونتروجين ذائب بسبب تحلل البروتين بنسبة تصل 100% مقارنه مع المنفحة الحيونية كما يمكن استخدام فطر Endothia parasitica في صناعة جبن الجدر عالي النوعية، جميع الانزيمات البكتيرية والفطرية تختلف في فعلها ونشاطها عن انزيم الرنين اذ انها اكثر نشاط وفعالية على تحلل البروتينات خلال الانضاج مما تنتج الببتيدات والببتونات والاحماض الامينية مقارنة مع المنفحة الحيوانية.

4. **المخثرات النباتية:** يمكن استعمال بعض العصارات النباتية لتخثر الحليب وتحويلة من حالته السائلة الى شبه الصلبة حيث ان تحتوي تلك العصارات عل انزيمات لها القدرة على تجبن الحليب ومن هذه الانزيمات هو البابايين papain المستخلص من عصارة نبات Carica papaya والفايسين ficin المستخلص من نبات التين Ficus carica والبرومالين Bromalin المستخلص من الاناناس وانزيم الخرشوف وفول الصويا والداتورة وثمار نبات العليق وثمار القرع والمسخلص المائي لبذور الخروع الذي لها القدرة على تجبن الحليب، البروتينيزات النباتية لها القدرة على الاسراع في عملية التخثر وتقليل وقت الانضاج في الاجبان عن طريق تحلل البروتينات في وقت قصير وانزيم العصارة اللبنية لنبات الديباج حيث ينقى الانزيم من ساق واوزراق نبات الديباج او انزيم البروتينيز المتخلص من البطيخ الاصفر .Cucumis melo spp او استعمال مخثر نباتي من نبات السولام Solanum torvum او من نبات اليقطين Benincasa cerifera او استعمال مسحوق بذور العصفر الخالي من

الدهن لتخثر الحليب لانتاج جبن طري بينما استعمال البذور الكاملة تسبب ظهور نكهة غير مرغوبة في الجبن او استعمال المستخلص المائي لبذور عباد الشمس ويتم استخلاص الانزيمات المخثرة للحليب بواسطة الترسيب الكحولي او الترسيب الكحولي مع الاسيتون او الاسيتون او الايثر مع 20% كحول.

تقدير الفعالية التخثيرية: تستعمل طريقة Tavaria (1997) الذي تتضمن نقل 5 مل من محلول الحليب الفرز المحضر باذابة 10 غم من الحليب الفرز المجفف في كمية من محلول كلوريد الكالسيوم بتركيز 0,01مولار في اس هيدروجيني6,4 ثم يكمل الحجم الى 100 باستعمال محلول كلوريد الكالسيوم الذي يضاف له0,5 مل من مستخلص الانزيم ويمزج جيدا لمدة 5 ثواني ثم يحضن في حمام مائي بدرجة 35م مع ملاحظة ظهور الخثرة على شكل طبقة تغطي السطح الداخلي للانبوبة ثم تقدير الفعالية التخثيرية طبقا لمعادلة (Kawai & Mukai ,1970).

الفعالية التخثيرية (وحدة \مل) = 2400 \ زمن التخثر (ثانية)× عامل تخفيف الانزيم.وتعرف وحدة الفعالية التخثيرية بأنها كمية الانزيم التي تخثر 10 مل من محلول الحليب الفرز بتركيز 10% المسترجع في0,01 مولار كلوريد الكالسيوم خلال 40 دقيقة بدرجة 35م اما الفعالية التخثيرية النوعية يمكن تقديرها كالاتي

الفعالية التخثيرية النوعية (وحدة\ملغم) = الفعالية التخثيرية (وحدة\مل)\ تركيز البروتين في المستخلص الانزيمي (ملغم\مل).

تقدير الفعالية التحليلية: تقدر الفعالية التحليلية لانزيم البروتينيز حسب طريقة Aworh & Nakai,1988 والذي تتضمن اضافة 0,1 مل من المستخلص الانزيمي الى انبوبة اختبار تحتوي 0,95 مل من محلول فوسفات الصوديوم المنظم بتركيز 0,1 مولار وذو اس هيدروجيني 8 والحاوي سستين بتركيز 0,02 مولار مع اضافة EDTA بتركيز 0,004 مولار ثم حضن الخليط بدرجة 35م لمدة 3 دقيقة ثم يضاف 0,95 مل من محلول الكيزين بتركيز 1% والحضن بدرجة 35م لمدة 20 دقيقة ثم ايقاف التفاعل باضافة 3 مل من محلول حامض الخليك ثلاثي الكلور بتركيز 5% ويترك الخليط بدرجة حرارة الغرفة لمدة 60 دقيقة ثم طرد مركزي بسرعة 2500 ج لمدة 20 دقيقة وفصل الرائق (الراشح) وقياس الامتصاص بطول موجي 280 نانوميتر، يحضر محلول مقارنه باتباع الخطوات المذكورة اعلاه ماعدا اضافة حامض الخليك ثلاثي الكلور الى محلول التفاعل قبل اضافة

الانزيم وتعرف وحدة الفعالية التحليلية بانها كمية الانزيم التي نزيد الامتصاصية وحدة واحدة بطول موجي 280 نانوميتر في الدقيقة الواحدة تحت ظروف التجربة.

الفعالية التحليلية النوعية= الفعالية التحليلية (وحدة\مل) \ تركيز البروتين في المستخلص (ملغم\مل)

قياس قوة شدة الخثرة: تقدر حسب طريقة – Ismail & Abdel Salam,1971 والمحورة من قبل عبود (1988) وضع 200 مل من الحليب في دورق سعة 250 مل ثم يوضع في حمام مائي بدرجة 40م ويضاف له 2 مل من المنفحة ويترك 30 دقيقة ثم قياس شدة الخثرة بواسطة جهاز قياس شدة الخثرة وذلك من حساب الوقت اللازم لنزول ثقل قدرة 185 غم مسافة 8 سم في خثرة الحليب.

نشاط تخثر الحليب: يقاس نشاط تخثر الحليب بخلط 1 مل من محلول الانزيم مع 5 مل من 10% محلول حليب فرز مجفف يحتوى 0,01 مولار كلوريد الكالسيوم ثم قياس الوقت بين خلط محلول الانزيم واول ظهور للمواد الصلبة، وحدة واحدة من نشاط تخثر الحليب تمثل كمية الانزيم الذي تخثر 1 مل من محلول الحليب في دقيقة واحدة.

الصفات الوظيفية للكيزينات

1. **قابلية الذوبان:** من الصفات الوظيفية المهمة في المنتجات السائلة واساسية للوظائف الاخرى لأن البروتينات غير الذائبة لا يمكن الاستفادة من وظائفها في الاغذية والكيزين غير ذائب في نقطة التعادل الكهربائي وفي مدى اس هيدروجيني من 3,5 – 5,5 وتزداد قابلية عدم الذوبان مع زيادة درجة الحرارة وعدم الذوبان في منطقة التعادل الكهربائي مهمة في انتاج كيزين حامض والالبان المتخمرة والاجبان الطازجة وبعض عصائر الفاكهة الغنية بالبروتين او المشربات اللبنية بواسطة تحلل البروتين مائيا او يمكن تحضير كيزين ذائب بالحامض بواسطة تداخل مع بعض اشكال البكتين.
2. **اضافة الماء hydration:** هي قابلية البروتينات للارتباط مع الماء او حجز الماء بدون نضوح من الصفات الوظيفية المهمة في العديد مكن الاغذية مثل منتجات اللحوم ويكون الكيزين محب للدهن نسبيا الا انه يرتبط مع 2 غم من الماء لكل غم من البروتين والذي يكون من الصفات المهمة للبروتينات واضافة او الارتباط مع الماء يزيد مع ارتفاع الاس الهيدروجيني وتعتمد نسبيا على تركيو كلوريد الصوديوم والذي يكون

مهم في كفاءة الكيزين في منتجات اللحوم، سعة ارتباط الماء لكيزينات الصوديوم مرتفع اكثر من كيزينات الكالسيوم أو الكيزين الحبيبي.

3. تكوين الهلام: أحد التطبيقات الوظيفية الاساسية للبروتين هو تكوين الهلام.ففي الحليب فأنه تطرأ للكيزين تكوين هلام عندما تتغير البيئة في احد الطرق التالية مثل التخثر المحفز بالمنفحة لصناعة الجبن او صناعة كيزين المنفحة أو عند تحميض الحليب الى نقطة التعادل الكهربائي عند تحضير منتجات الحليب المتخثرة بالاضافة الى ان الكيزين يكون هلام او يتخثر بالمذيبات العضوية والمعاملات الحرارية الطويلة أو خلال الخزن للحليب المعقم وهذه التغيرات تكون سالبة فأن تكوين الهلام المحفز بالحرارة يستعمل لتحضير العديد من منتجات الاغذية فالكيزين ثابت بالحرارة ولا تطرأ عليه تغيرات في تكوين الهلام المحفز حراريا.

4. النشاط السطحي: النشاط السطحي يجعل الكيزينات عامل تكوين رغوة جيد وخاصة النشاط السطحي الذي يجعلها عامل تكوين رغوة جيد وخاصة المسحلبات الجيدة والعوامل الفعالة سطحيا هي جزيئات ذات مناطق محبة وكارهة للماء أو الدهن والذي يمكن أن تتداخل مع الحالات السائلة وغير السائلة للمستحلبات والرغوة مما يقلل من الشد السطحي والكيزينات من بين البروتينات الفعالة سطحيا ويعد البيتا كيزين من الكيزينات الفعالة سطحيا ولسلك البروتين نشاط سطحي لابد من توفر الفات التركيبية الثلاثة التالية:

أ. يجب ان تكون صغيرة نسبيا لأن سرعة الانتقال الى السطح تتناسب عكسيا مع الكتلة الجزيئية وسرعة الانتشار غير مهمة لأن انتاج المستحلبات وتكوين الرغوة يتضمن انتاج كبير للرغوة والنشاط السطحي مع التحريك المستمر والذي يحرك البروتين بسرعة الى السطح.

ب. للجزيئات القدرة على الامتصاص عند الحد الفاصل بين الزيت – الماء او الهواء – الزيت.

ج. تكون الجزيئات مفتوحة ومنتشرة على السطح ويكون التركيب مرن ومفتوح والكيزين يملك مستويات عالية من التراكيب البنائية الثانوية والثلاثية ولا تملك اواصر ثنائية الكبريتيد.

ثانيا: بروتينات الشرش Whey Proteins

تشكل حوالي 20% من البروتينات الكلية في حليب الابقار والذي تعود الى مجموعة من البروتينات يشار لها بروتينات الشرش أو المصل serum proteins او النتروجين غير الكيزيني non casein nitrogen وهي تشمل الفا لاكتالبيومين، بيتا كلوبيولين، البيومين المصل والكوبيولينات المناعية والذي تشكل المكونات الاساية للبروتينات الذائبة في شرش الحليب وتتكون بروتينات الشرش من لاكتالبيومين ولاكتوكلوبيولين ويحتوي شرش الحامض او المنفحة على ببتيدات مشتقة من الكيزين والذي تحتوي بروتيوز- ببتون الناتج بفعل البلازمين بصورة خاصة من بيتا- كيزين ويحتوي شرش المنفحة كلايكوماكروببتيدات منتجة بواسطة المنفحة من كابا- كيزين وبروتينات الشرش هي البروتينات المتبقة في الشرش بعد ازالة الكيزين من الحليب بواسطة التحميض أو المنفحة او الذائبة في كلوريد الصوديوم المشبع والذائبة بعد تخثر المنفحة للكيزينات أو الحصول عليها بواسطة الطرد المركزي الفائق مع أو بدون كالسيوم مضاف وهي من البروتينات الرئيسية في الحليب والذي تتضمن بيتا- لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين، البيومين مصل الدم، الكلوبيولينات المناعية حيث ان الشرش الناتج عن صناعة الجبن يحتوي 45% مواد صلبة منها 0,1% دهن، 0,9% بروتين، 4,8% لاكتوز و0,5-0,8% رماد ويتباين محتوى بروتينات الشرش في الحليب من جنس لاخر (جدول- 52) وكذلك مكوناتها (جدول -77) وتشكل بروتينات الشرش0,5-0,7% من بروتينات الحليب الفرز و14-24% من البروتين الكلي ويشكل β-lg AB من0,2-0,4% من بروتين الحليب الفرز ومن 7-14% من البروتين الكلي بينما يشكل البيومين مصل الدم من 0,2-0,5% من بروتين الحليب الفرز ومن 0,1-0,3% من البروتين الكلي ويشكل α-La A من0,07-0,15% من بروتين الحليب الفرز ومن 2 - 5% من البروتين الكلي ويختلف التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية في بروتينات الشرش المختلفة (جدول -78) اعتمادا على الجنس والطريقة المستعملة في التقدير.

جدول (77) مكونات بروتينات الاجناس المختلفة (غم\100 مل).

بروتين الشرش	الابقار	الجاموس
بيتا-لاكتوكلوبيولين	0.3	0.037
الفا لاكتالبيومين	0.1	0.14
البيومين مصل الدم	0.04	-
كلوبيولينات المناعة	0.08	-

عدم تجانس بروتينات الشرش: يحتوي الشرش مجموعتين من البروتينات الذي يمكن تقسيمها بواسطة كبريتات المغنيسيوم المشبعة او كبريتات الامونيوم نصف المشبعة والذي تشكل 20% من النتروجين الكلي وهي اللاكتوكلوبيولينات lactoglobulins والبروتين الذائب لاكتالبيومينات lactalbumins، وتتألف اللاكتوكلوبيولينات بصورة رئيسية من الكلوبيولينات المناعية immunoglobulins,Ig بصورة خاصة IgG_1 مع كميات قليلة من IgM ,IgG_2,IgA بينما تتكون لاكتالبيومينات في حليب الابقار من ثلاثة بروتينات رئيسية هي α-lactalbumin,α-La; β –lactoglobulins,β-Ig, blood serum albumin,BSA الذي تشكل 50، 20، 10% من بروتينات الشرش الكلية على التوالي وكميات قليلة من البروتينات الاخرى هي لاكتوترانسفيرين lactotransferrin، سيروترانس فيرين serotransferrin والعديد من الانزيمات، بروتينات الشرش في حليب الاغنام، الماعز والجاموس مشابه الى حليب الابقار الا انها تختلف عنها في حليب الانسان، بيتا-لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين تخلق في

جدول (78) التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية في بروتينات الشرش.

احماض امينية	بروتين كلي	بيتا لاكتوكلوبيولين	الفا لاكتالبيومين	البيومين مصل الدم	كلوبيولينات المناعة
كبريت كلي	-	1.6	1.9	1.9	1.0
كلايسين	2.1	1.4-1.7	1.2 –1.8	1.8	5.2
الانين	3.6	6.8 – 7.0	2.1-3.1	6.3	4.8
فالين	4.7	5.8-6.1	4.7-5.3	5.9	9.6
ليوسين	9.9	15-15.5	11.5-12.0	12.3	9.6
ايزوليوسين	6.5	6.9-7.4	6.8 –9.7	2.6	3.0
برولين	9.2	5.1 – 5.2	4.5 –4.7	4.8	10.0
فنيل الانين	5.1	3.5-3.8	4.0-4.5	6.6	3.9
تيروسين	4.9	3.7-4.0	3.2 –5.4	5.1	6.7
تربتوفين	1.3	2.3 –2.7	5.3- 7.0	0.5	2.7
سيرين	5.2	4.0-4.3	4.5 –4.8	4.2	11.5
ثريونين	4.7	5.0-5.2	5.2 –5.5	5.8	10.5
سستين	0.9	3.0-3.4	2.7-6.4	6.5	3.2
مثيونين	2.4	3.2 –3.3	0.9-1.9	0.8	0.9

احماض امينية	بروتين كلي	بيتا لاكتوكلوبيولين	الفا لاكتالبيومين	البيومين مصل الدم	كلوبيولينات المناعة
ارجنين	3.5	2.8-2.9	1.2-3.1	5.9	4.1
هستدين	2.7	1.6-1.8	1.8-2.9	4.0	2.1
لايسين	8.0	11.8-15.0	9.7-11.5	12.8	6.8
اسبارتيك	7.5	11.7-19.3	11.1 – 12.9	16.5	12.3
كلوتاميك	21.7	19.1-19.3	12.8-17.7	16.5	12.3
نتروجين امايد	-	1.1	1.4	0.8	-
نتروجين كلي	-	15.6	15.9	16.1	15.3 – 16.1

الغدد اللبنية ومعظم البروتينات الاخرى مصدرها الدم او الانسجة اللبنيـة.

أنواع بروتينات الشرش

1. بيتا –لاكتوكلوبيولينات β-lactoglobulins

من البروتينـات الرئيسـية في حليـب الابقـار ويشـكل 50% مـن بروتينـات الشـرش الكلية و12% مـن البروتين الكلي في الحليب وهو بروتيـن حبيبي وهو من بروتينـات الشـرش الرئيسية في حليب الابقار والاغنام والماعز والجـاموس وهنـاك فروقـات قليلـة بـين الاجنـاس وهو يوجد فقـط في حليـب المجـترات ولا يوجـد في حليـب الانسـان، الخنزيـر الكنغـر، المهـر، الدولفين لان الفا–لاكتالبيومين هو البروتين الرئيسي في حليب الانسان تمكن من عزل بروتين من جزئ لاكتالبيومين يملك صفات تشبة الكلوبيولين اطلـق عليـه كلوبيـولين بـالمر وهـو مـا يسمى الان بيتا لاكتوكلوبيولين وأول من اقترح هذا الاسم هو لتميزة عن لاكتوكلوبيولين في الحليب الذي يطلق عليه الآن بروتين الشرش الحاوي النظام المناعي ويمكن تقـدير مسـتويات بروتينات الشرش في حليب الابقار والجاموس (جدول –79).

جدول (79) تركيز بروتينات الشرش (غم\100 مل) في الحليب

بروتين الشرش	ابقار	جاموس
بيتا لاكتوكلوبيولين	0.30	0.37
الفا لاكتالبيومين	0.1	0.14
البيومين المصل	0.04	-
كلوبيولينات مناعيه	0.08	-

عدم التجانس الدقيق: هناك اربعة اجناس وراثية من بيتا -لاكتوكلوبيولين هي D ,C ,B , A المعروفة في حليب الابقار بينما الخامس يحتوي كربوهيدرات هو Dr معروف في السلالات الاسترالية وهذه الاجناس موجودة في كما تحدث حالة تعدد الاشكال في بيتا لاكتوكلوبيولينات الاغنام.

تركيب الاحماض الامينية: الاكثر شيوعا هو الشكل A والذي يختلف عن الشكلB في حليب الابقار بواسطة جزيئة اضافية واحدة من حامض الاسبارتيك والفالين واقل جزيئة واحدة من الكلايسين والانين، الشكل C يملك جزيئة اضافية من الهستدين واقل جزيئة من الكلوتامين مقارنة مع الشكلB، بيتا لاكتوكلوبيولين الماعز يحتوي جزيئة اضافية واحدة من الكلايسين والفالين واقل جزيئتين من الليوسين وجزيئة واحدة من ايزوليوسين مقارنة الى الشكل B لحليب الابقار، الفروقات بين الاشكال B, A تقع في الموقع 68 الذي فيه الفالين في الشكلA وAla في الشكل B والموقع 120-122 في الاسبارتيك في الشكلA والكلايسين في الشكلB والفروقات بين الشكلC,B هي استبدال الحامض الاميني الاسبارجين بواسطة الهستدين (جدول -80)

جدول(80) موقع الاحماض الامينية للاشكال الوراثية في بيتا لاكتوكلوبيولين.

الموقع	الشكل A	الشكل B	الشكل C	الشكل D	الشكل DR
25	Asn	Asn	Asn	Asn	Asn
68	Val	Ala	Ala	Val	Val
108	Glu	Glu	Glu	Gln	Glu
116	Glu/Gln	Glu/Gln	His	Glu/Gln	Glu/Gln
123	Asp	Gly	Gly	Gly	Asp
51	-	Glu		Gln	
45	Glu	Glu	Glu	Gln	
59	Gln	Gln	His	Gln	
64	Asp	Gly	Gly		
118	Val	Ala	Ala		

ويختلف β -Ig B عن الشكل A باستبدال الانين بواسطة الفالين في الموقع 118 والكلايسين بواسطة الاسبارتيك في الموقع 64 بينما يختلف الشكلD عن الشكلB بواسطة استبدال الهستدين بواسطة الكلوتاميك في الموقع 59 والشكل Dr يملك نفس تركيب الاحماض الامينية الا انه يملك كربوهيدرات وجد ان بيتا لاكتوكلوبيولين A يختلف عن B في حليب الابقار بواسطة جزيئة اضافية واحدة من حامض الاسبارتيك والفالين وجزيئة واحدة اقل من الكلايسين والانين كما الشكل C يملك جزيئة هستدين اضافية وجزيئة واحدة اقل من الكلوتامين مقارنة مع الشكل B في حليب الابقار وبيتا لاكتوكلوبيولين الجاموس يماثل الشكل B في حليب الابقار في التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية وبيتا لاكتوكلوبيولين الماعز يحتوي جزيئة كلايسين وفالين واحدة اكثر وجزيئيتين من الليوسين اقل وجزيئة واحدة من الايزوليوسين اقل من ذلك في حليب الابقار والشكل B في حليب الاغنام يملك جزيئة هستدين واحدوة اقل وجزيئة واحدة من التايروسين اقل من ذلك في الشكل.

وجود الكبريت: يكون بيتا لاكتوكلوبيولين غني بالاحماض الامينية الكبريتية الذي ترفع من القيمة الحيوية الى 110 وهو يحتوي 2 مول من السستين و 1 مول من اللسستائيين لكل جزيئة احادية ذو وزن جزيئي 18 كيلو دالتون والسستائيين مهم بسبب تفاعله مع الكبريتيد الثنائي للكابا كيزين بعد الدنترة وتاثيرة على التخثر بالمنفحة وقابلية الثبات الحراري وهو مسؤول عن الطعم المطبوخ في الحليب المسخن (جدول –81)، بعض بيتا لاكتوكلوبيولين porcine لا يحتوي مجموعة سلفاهيدريل حرة وتقع مجاميع السلفاهيدريل الحرة تقع بين المواقع 119,121 عندما مجموعة السلفاهيدريل تقع في الحامض الاميني في الموقع 119 ورابطة S-S تقع ما بين 66، 106وتحصل دنترة للبروتين غير عكسية بسبب وجود مجموعة السلفاهيدريل في الموقع 69 من البروتين بينما الموقع 70 يتضمن اصرة S-S بين 69 و70 -Cys-Cys الذي عندما يتعرض للحرارة او قاعدة قوية تسبب دنترة البروتين يسبب تكوين معقد بين مجموعة السلفاهيدريل مع كابا- كيزين ويحدث جسر S--S بين 106، 121 وبين 106، 119 وبين 66، 160، التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية في الاشكال الوراثية مبينة في الجدول (81).

جدول(81) تركيب الاحماض الامينية في اشكال بيتا لاكتوكلوبيولينات.

حامض اميني	الشكل A	الشكل B	الشكل C	حامض اميني	الشكل A	الشكل B	الشكل C
Gly	3	4	4	Try	2	2	2
Ala	14	15	15	Cys	2	2	2
Ser	7	7	7	½ Cys	1	1	-
Thr	8	8	8	Met	4	4	4
Pro	8	8	8	Asp	15	15	15
Val	10	9	9	Glu	25	25	24
Ile	10	10	10	امونيا	15	15	14
Leu	22	22	22	Arg	3	3	3
Phe	4	4	4	His	2	2	3
Tyr	4	4	4	Lys	15	15	15

محتوى الكربوهيدرا ت: يحتوي بيتا -لاكتوكلوبيولين على الكربوهيدرات مثل المانوز، الكالاكتوز، GlcNAc,GalNAc,NeuNAc وكل جزيئة تحتوي 1 حامض السياليك، 4,3 هكسوز امين، كلوكوز امين الى كالاكتوز امين بنسبة 4:1، 1,9 مانوز، 0,8 كالاكتوز ومن المحتمل ان يكون حامض السياليك حر في النهاية وممكن وجود N-acetyl glucosamine في طرف السلسلة عندما يرتبط الارجنين الا ان N-acetyl galactosamine يحدث في نهاية الطرف عندما يرتبط الى السيرين والببتيد الثلاثي Asn-Pro-Thr- في الموقع من 152 – 154 الذي يكون في منطقة ارتباط N-acetyl glucosamine وجود الكربوهيدرات في بيتا -لاكتوكلوبيولين وخاصة Dr كنتيجة انزيمات وراثية مسؤوله عن بقائها مع الجين الى بيتا -لاكتوكلوبيولين الحامض الاميني في الموقع 25 هو نقطة اتصال الكربوهيدرات في بيتا-لاكتوكلوبيولين.

التركيب البنائي

1. التركيب البنائي الاولي: تسلسل الاحماض الامينية في بيتا-لاكتوكلوبيولين حليب الابقار مؤلف من 162 حامض اميني لكل جزيئة احادية والوزن الجزيئي له 18363، فإذا كان الحامض في الموقع 25 هو الاسبارجين فأن الحامض الاميني في الموقع 116 اما ان يكون كلوتاميك او كلوتامين الذي يكون هستدين في الشكل الوراثC وأول حامض اميني هو الاسبارجين الذي تحت الظروف الحرارية يرتبط مع الكربوهيدرات عن طريق نتروجين امايد للحامض الاميني الاسبارجين في بيتا -لاكتوكلوبيولين وهذه

الرابطة تكون مؤقتة وهي توجد اما بشكل رابطة كلايكوبتيه في الموقع 31-40 او ببتيد يحتوي 4 احماض امينية في السيرين الذي ترتبط معها الكربوهيدرات ويمكن ان التسلسل Asn-Ala-Ser- الذي يكون نادر الحدوث حيث ترتبط الكربوهيدرات عن طريق رابطة نتروجين كلايكوسيدية من نتروجين – اسيل كلوكوزامين الى نتروجين-امايد للاسبارجين.

2. التركيب البنائي الثانوي: يتألف بيتا لاكتوكلوبيولين من 10-15% الفا حلزون، 43% صفيحة بيتا، 47% تركيب غير مرئي الذي يتضمن β-turns ويحتوي بيتا قليل جدا من الفا حلزون الا انه يحتوي كمية اكبر من تركيب بيتا.

3. التركيب البنائي الثلاثي: يملك بيتا لاكتوكلوبيولين تركيب حبيبي مرصوص الذي فية تحدث الصفيحة بيتا في تركيب من نوع بيتا المتوازي Calxy وكل جزيئة احادية توجد بشكل كروي مع قطر3,6 نانوميتر.

4. التركيب البنائي الرباعي: الوزن الجزيئي للجزيئة الاحادية في بيتا- لاكتوكلوبيولين في حليب الابقار هي 36 كيلو دالتون وفي اس هيدروجيني اقل من 3,5 يحصل تفكك بيتا-لاكتوكلوبيولين الى جزيئات احادية ذات وزن جزيئي 18 كيلو دالتون وفي اس هيدروجيني بين 3,5 ، 5,5 فأن كل الاشكال الوراثية من بيتا -لاكتوكلوبيولين تكون جزيئات ثنائية dimer ذو وزن جزيئي 36 كيلودالتون الا انها لا تكون جزيئات ثنائية مختلطة فإن الجزيئة الثنائية تتالف من جزيئة احادية هيB,A فأن الاشكال الوراثية B,A تحتوي الفالين والانين على التوالي في الموقع 178لان الفالين اكبر من الانين فان بيتا-لاكتوكلوبيولين في حليب الماعز خالي من السلفاهيدريل لذلك لا يكون جزيئات ثنائية وفقد مجموعة السلفاهيدريل من المحتمل ان لا تكون مسؤولة عن تكوين جزيئة ثنائية وفي اس هيدروجيني بين3,5، 5,2 وخاصة في اس هيدروجيني4,6 فأن بيتا لاكتوكلوبيولين في حليب الابقار يكون جزيئات ثمانية ذات وزن جزيئي 144 كيلو دالتون وان الشكل A يكون اكثر ارتباط من الشكل B لانه يحتوي اسبارتيك اضافية بدلا من الكلايسين في الشكل A\ جزيئه احادية فالاسبارتيك الاضافية لها القدرة على تكوين اصرة هيدروجين اضافية في منطقة الاس الهيدروجيني، البيتا -لاكتوكلوبيولين من حليب الابقار Drought master,Dr تملك نفس الاحماض الامينية في التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية كما في الشكل A في حليب الابقار الا انه يملك كربوهيدرات الذي تفشل في تكوين جزيئة ثمانية وفي اس هيدروجيني اكثر من 7,5 فان بيتا-لاكتوكلوبيولين يعاني من تغير في الهيئة التركيبية الذي تتفكك الى جزيئات احادية مما تصبح مجموعة السلفاهيدريل فعالة ولها القدرة

على تداخل SH,S SH ويمتاز بيتا لاكتوكلوبيولين بوجود مجموعة سلفاهيدريل بالاضافة الى كبريتيد ثنائي حيث ان مجموعة السلفاهيدريل تقع في المنطقة الحساسة للمواد الكيمياوية وخاصة الشكل الوراثي C حيث تكون موزعة بالتساوي بين المواقع 119 و 121 مما يحصل تداخل بين مجموعة السلفاهيدريل والكبريتيد الثنائي تحت بعض الظروف حيث يتراوح تركيب الفا – حلزون بين 10-50% اعتمادا على الطريقة المطبقة بينما تركيب بيتا يتراوح من 20-30% والتركيب الدوار لبيتا والغير مرتب يتراوح بين 50-60%، موقع الكربوهيدرات في الشكل الوراثي B,A حيث تكون غير معروفة ويمكن حدوثها في الموقع Asn-x-Thr -/Ser وتحديد موقع الاحماض الامينية الفرعية(جدول – 80) للاشكال الوراثية المختلفة.

الوظيفة الفسيولوجية: تملك بروتينات الشرش وظيفة حيوية لأنها تعمل كناقله للريتنول vitamin A لأن بيتا لاكتوكلوبيولين يربط الريتنول في المنطقة المحبة للدهن لحمايته من الاكسدة ونقله خلال المعدة الى الامعاء الدقيقة حيث ينتقل الريتنول الى البروتين المرتبط معة الذي يملك نفس التركيب البنائي للبيتا – كلوبيولين وبيتا لاكتوكلوبيولين له القدرة ان يرتبط مع الجزيئات المحبة للدهن فان بيتا لاكتوكلوبيولين يرتبط مع الاحماض الدهنية الحرة الذي تحفز تحلل الدهن مائيا lipolysis اللايبيز يثبط بواسطة الاحماض الدهنية الحرة.

صفات بيتا لاكتوكلوبيولين

1. **الحجم الجزيئي:** هناك فروقات في الوزن الجزيئي يعتمد على الطرق الفيزياوية ومدى الاختلافات في الاس الهيدروجيني ودرجة الحرارة فالوزن الجزيئي يكون 40770 على اساس الترسيب وحوالي 36000 على اساس الطرق الشعرية السطحية أو 17000 على اساس 20% كبريتات الامونيوم وسبب الانخفاض هو تفكك الجزيئة الى قسمين ويمكن منع التفكك بواسطة اضافة معادن ثقيلة مثل النحاس ليعطي وزن جزيئي 36000 وتفكك بيتا-لاكتوكلوبيولين في اس هيدروجيني منخفض 3,5 الى جزيئة احادية ذو وزن جزيئي 18000.
2. **الارتباط:** تفاعلات الارتباط للشكل A في اس هيدروجيني من 4,4-4,7 وجد ان 90% من الشكل A يكون جزيئة رباعية في هذا المدى من الاس الهيدروجيني حيث ان الشكل B لا يكون تجمع اكثر من جزيئة ثنائية فان خليط من الاشكال B,A يكون

جزيئة رباعية والجزيئة الرباعية للشكل ذو وزن جزيئي 4 × 35500 كما ان نفس الارتباط للشكل A يكون جزيئة رباعية.

3. **التفكك**: تفكك كلا الشكلين في اس هيدروجيني الى جزيئات ذات وزن جزيئي 17150 ولا توجد فروقات كبيرة في تفكك كلا الشكلين في اس هيدروجيني بين 2 و4 لكن طرق قياس التشتت الضوئي وجدت هناك فروقات في كلا الشكلين حيث ان الشكل A اسرع تفكك من الشكل B وكذلك وجد بان الشكل C يماثل الشكل B وليست الشكل A في تفاعلات التفكك والارتباط.

4. **ثوابت الترسيب**: ان ثوابت الترسيب لكلا الشكلين تكون متماثلـه في اس هيدروجيني 7 (2,8) واس هيدروجيني2,3 (2,3) حيث ان في اس هيدروجيني4,6 فأن الشكل A يعطي قيمة مرتفعة هي4,9 من الشكلB (2,9)فالصفات الفيزياوية للاشكال الثلاثية تلعب دوراً مهماً في فصل بعضها عن البعض الاخر بطريقة الترسيب.

5. **تركيب الاحماض الامينية**: درست الفروقات التركيبية في الاحماض الامينية في الاشكال الوراثية لبيتا لاكتوكلوبيولين ذو الوزن الجزيئي 36000 (جدول-82).

جدول (82) الفروقات الاساسية بين الاشكال الوراثية للبيتا لاكتوكلوبيولين.

الحامض الاميني	الشكل A	الشكل B	الشكل C
حامض الاسبارتيك	32	30	30
حامض الكلوتاميك	50	50	48
الكلايسين	6	8	8
الانين	28	30	30
الفالين	20	18	18
الهستدين	4	4	6

2. الفا لاكتالبيومينات α-lactalbumins

يوجد في الحليب بشكل مركبات في جزئ الشرش ويشكل 20% من بروتينات الشرش في حليب الابقار و3,5% من بروتين الحليب الكلي وهو البروتين الاساسي في حليب الام ويختلف مستواه في حليب الابقار الفرز من 70- 150 ملغم \ 100 مل ويشكل 2,5% من البروتين الكلي في الحليب الفرز وهو ذو وزن جزيئي 14 كيلودالتون الى 16000 كيلودالتون وهو ثاني بروتين شرش اساسي في حليب الابقار وله دور حيوي في تخليق سكر

اللاكتوز، يوجد في حليب كل الاجناس اللبونه بنسب مختلفة، التسلسل الكامل للاحماض الامينية هو 123 حامض اميني، اكثر ثبات للحرارة من باقي بروتينات الشرش، دنتـرة الفا لاكتالبيومين ناتجة عن تداخل مجموعة السلفاهيدريل في بيتا لاكتوكلوبيولين مع رابطة S–S في الفا لاكتالبيومين كما يحصل له دنترة بواسطة اليوريا وتطرأ عليه الدنترة بدرجة حرارة 70م لمدة 30 دقيقة ويرتفع محتواة في حالة الاصابة بمرض التهاب الضرع لان الغدة اللبنية تفرز كمية كبيرة من بروتينات الشرش، خالي من مجاميع SH الحرة مع ان محتواه مرتفع بالسستائين، محتواه منخفض في الحليب الخالي او الحاوي كمية قليلة من سكر اللاكتوز.

التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية: تركيب الاحماض الامينية لالفا لاكتالبيومين في حليب الابقار على اساس حامض اميني لكل جزيئة احادية ذات وزن جزيئي 15554 ونتروجين كلي15,9% (جدول – 83)، والتركيب الكيمياوي للاحماض الامينية غني في التيروسين (جدول –78) وغني في الكبريت1,9% الذي يوجد في السستين والمثيونين وهو خالي من السستائيين SH وهو خالي من الفسفور أو الكربوهيدرات.

الاشكال الوراثية: يحتوي حليب الابقار الغربية فقط الفا لاكتالبيومين الا ان ابقار الزبو وابقار Drought master تفرز الشكل B,A ، الشكل A خالي من الارجنين حيث ان الارجنين في الشكل A يستبدل بواسطة الكلوتامين او الكلوتاميك ويحتوي حليب الابقار والاغنام والماعز على الشكلA ,B حيث يختلفان فقط في حامض اميني واحد في الموقع 10حيث ان الشكل A يملك كلوتامين بينما الشكل B يملك ارجنين.

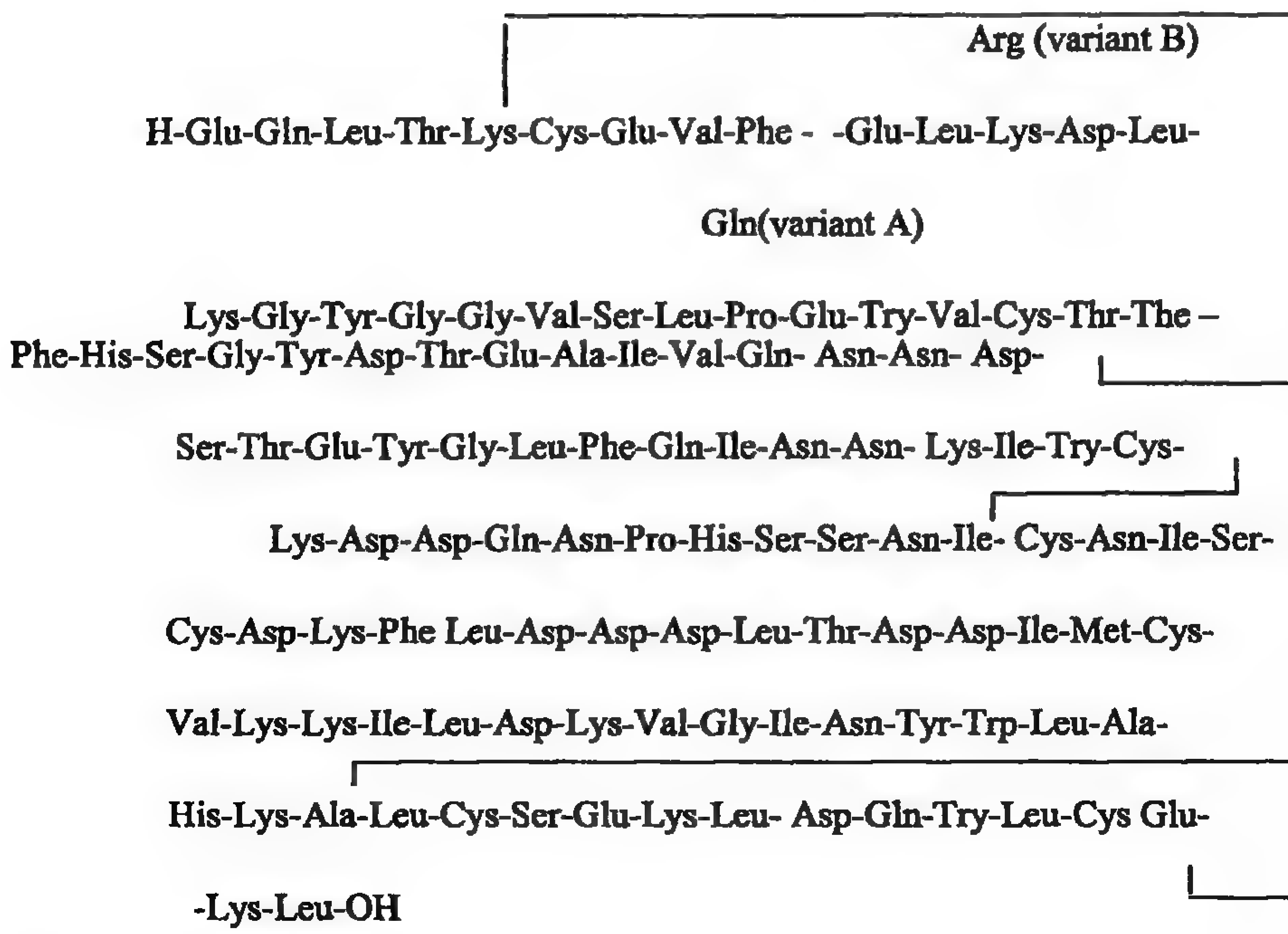
جدول (83) تركيب الاحماض الامينية لالفا لاكتالبيومين في حليب الابقار.

حامض اميني	%	حامض اميني	%	حامض اميني	%
كلايسين	6.6	ليوسين	13.7	كلوتاميك	13.6
الانين	3.7	فنيل الانين	4.2	امونيا	15.2
سيرين	7.0	تيروسين	4.6	ارجنين	1.0
تربتوفين	7.0	تربتوفين	5.3	هستدين	2.9
برولين	7.2	سستائيين	4.1	لايسين	12.2
فالين	2.1	مثيونين	1.0		
ايزوليوسين	6.2	اسبارتيك	21.8		

بعض الاشكال الثانوية تحتوي مجاميع كربوهيدراتية مرتبطة تساهميا او مجاميع امينية او اواصر كبريتيد ثنائية والذي لا تشكل اكثر من 10% من الفا لاكتالبيومين وموقع مجاميع S-S في التسلسلات من 6-120 و28- 111و 61-77 و73-91.

التركيب البنائي

1. **التركيب البنائي الاولي:** يحتوي التركيب البنائي الاولي 123 حامض اميني (الشكل-25) وهناك تشابه بين الفا -لاكتالبيومين وانزيم اللايزوزيم حيث يكون التركيب البنائي للالفا لاكتالبيومين ولايزوزيم بياض بيض الدجاج متشابة جدا ومن مجموع 123 حامض اميني في الفا -لاكتالبيومين فأن45 منها متماثلة الى انزيم اللايزوزيم و 23 متشابعا تركيبيا مثل Ser/ The, Asp/Glu.
2. **التركيب البنائي الثانوي:** يملك الفا-لاكتالبيومين تركيب بروتيني حبيبي متراص ويتالف من 26% حلزون الفا، 14% تركيب بيتا و60% تركيب بنائي غير مرتب وهو تركيب ثابت.
3. **التركيب البنائي الثلاثي:** يكون مشابه الى اللايزوزيم ومن الصعب تبلوره بشكل مناسب.
4. **التركيب الرباعي:** يرتبط الفا لاكتالبيومين تحت بعض الظروف.



الشكل (35) تسلسل الاحماض الامينية في الفا لاكتالبيومين و اواصر الكبريتيد الثنائية وموقع استبدال الاحماض الامينية في الاشكال الوراثية.

الوظيفة الحيوية: يلعب دوراً مهماً في تخليق سكر اللاكتوز فأن انزيم تخليق سكر اللاكتوز يحفز الخطوة النهائية في التخليق الحيوي لسكر اللاكتوز وهو يتألف من وحدات بروتينية غير متشابه هي الوحدة الفرعية B,A، البروتين A هو UDP-galactosyl transferase بينما البروتين B هو الفا لاكتالبيومين وعند غياب البروتينA، فأن البروتينA يعمل كانزيم galactosyl transferase غير متخصص وهو ينقل الكالاكتوز من UDP-galactose الى المستقبلات الا انه بوجود البروتينB، يصبح الانزيم متخصص وينقل الكالاكتوز فقط الى الكلوكوز لتكوين سكر اللاكتوز، الفا لاكتالبيومين بروتين متخصص ويسيطر على تخليق سكر اللاكتوز بواسطة الفا لاكتالبيومين ويتاثر تركيز سكر اللاكتوز مع زيادة تركيز الفا لاكتالبيومين وحليب اللبائن البحرية خالي من الفا لاكتالبيومين ويعتبر الكالاكتوز من المكونات الاساسية في الحليب كاحد مكونات اللاكتوز الذي يؤثر على الضغط الازموزي.

الكربوهيدرات: يحتوي الفا لاكتالبيومين جزيئة واحدة من الهكسوز امين\مول بروتين، فأن 7% من الفا-لاكتالبيومين موجود بشكل كلايكوالفا لاكتالبيومين وهو غير متجانس ويلك لغاية 15% كربوهيدرات مكونة من مانوز، كالاكتوز، كالاكتوز امين، نتروجين -اسيل حامض النيوراميتيك.

ارتباط المعادن وقابلية الثبات الحراري: الفا لاكتالبيومين بروتين معدني لانه يرتبط مع ايون كالسيوم واحد لكل مول وهو يرتبط مع اربعة احماض امينية من الاسبارتيك في الفا لاكتالبيومين وجزيئة لايسين واحدة ويكون البروتين الحاوي كالسيوم ثابت بالحرارة وتعاد دنترته بعد الدنترة الحرارية لأن الدنترة تحدث بدرجة حرارة منخفضة وعند انخفاض الاس الهيدروجيني في الحليب الى 5 فأن حامض الاسبارتيك ياخذ بروتون مما يفقد فاعلية الارتباط مع الكالسيوم الايوني مما تحصل دنترة البروتين الخالي من المعدن بدرجة حرارة منخفضة ولا تعاد دنترته عند التبريد.

تأثير مرض التهاب الضرع على بروتينات الشرش

هناك زيادة معنوية في محتويات بروتينات الشرش في ابقار الهولستاين والجرنسي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية وهناك زيادة من 38- 56% في بروتينات الشرش الكلية في الحليب المصاب مقارنة مع الاعتيادي، ان بروتين الشرش الرئيسي في حليب الابقار هو بيتا-لاكتوكلوبيولين الذي ينخفض محتواه مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما يحصل انخفاض

محتوى الفا لاكتالبيومين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما يتضاعف محتوى البروتينات المناعية في الحليب المصاب مقارنة مع الحليب الاعتيادي (جدول-65) وهناك زيادة في تركيز IgG_1 , IgG_2 مع انخفاض تركيز IgM, IgA في الحليب المصاب مقارنة مع الحليب الاعتيادي ومستوى البيومين مصل الابقار يرتفع او ينخفض بشكل يوازي عدد الخلايا الجسدية فالاصابة بمرض التهاب الضرع تسبب زيادة كبيرة في مستوى البيومين مصل الابقار في الحليب من 0,2ملغم\مل في الحليب الاعتيادي الى20 ملغم\مل في الحالات المرضية كما تزداد تركيز α_2-macroglobulin والبروتيوز- ببتون في الحليب المصاب حيث ان مصدر α_2-macroglobulin هو مصل الدم بينما مصدر البروتيوز- ببتون هو هدم الفا وبيتا- كيزينات بواسطة الانزيمات المحللة للبروتين ومن البروتينات الاخرى الذي تتأثر بسبب الاصابة بمرض التهاب الضرع هي غلاف حبيبة دهن الحليب ومواد غلاف حبيبة الحليب الفرز حيث ان مواد غلاف حبيبة الدهن في الحليب المصاب تحتوي 11,5% اقل بروتين من مواد غلاف حبيبة الدهن من الحليب الاعتيادي واوضحت نتائج التحلل في مجال الهجرة الكهربائية وجود خمسة مكونات من اللببتيدات المتعددة في بروتين الحليب المصاب مقارنة مع ثلاثة مركبات في بروتينات غلاف حبيبة الدهن في الحليب الاعتيادي.

طرق فصل بروتينات الشرش

يمكن الحصول على بيتا -لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين بشكل متبلور من الحليب حيث يحصل عليهما من الشرش المنفصول من ترسيب الكيزين مع كبريتات الصوديوم او الامونيوم او مع حامض الهيدروكلوريك، الكبريتيك او كبريتات الامونيوم، ثلاثي كلورو حامض الخليك او حامض اللاكتيك وبعد ترسيب الكيزين بدرجة 40م بواسطة اضافة 200 غم من كبريتات الصوديوم لكل لتر حليب، فان الشرش الناتج يبرد الى درجة 25م وينظم الاس الهيدروجيني الى 2 مع 11 مولار حامض الهيدروكلوريك حيث يحصل ترسيب بروتينات الشرش ثم ترسيب بيتا لاكتوكلوبيولين من المحلول بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني الى 6 مع 14 مولار من هيدروكسيد الامونيوم واضافة 200 غم من كبريتات الامونيوم لكل لتر حيث يحصل تبلور بيتا-لاكتوكلوبيولين بواسطة الترشيح الغشائي مع الماء المقطر ثم ترسيب وتحليل مائي مناسب مع اس هيدروجيني5,2، التقسيم بواسطة كبريتات الامونيوم يكون مشابه تماما ماعدا ان الشرش يكون محضر بواسطة اضلفة 264 غم من كبريتات الامونيوم لكل لتر حليب بدرجة 20 م ثم ازالة البروتينات الاخرى بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني الى 3,5 بواسطة 1 مولار من حامض الهيدروكلوريك،

الاختلافات لتلك الطريقة هو ان طريقة فصل كبريتات الامونيوم اكثر مناسبة للشكل، يمكن فصل بيتا لاكتوكلوبيولين من الشرش الحامضي بواسطة اضافة34,2 غم من حامض الخليك ثلاثي الكلور لكل لتر حليب لترسيب بروتينات الشرش الاخرى، فان الراسب الذي يحصل عليه من التقسيم الاول للشرش في فصل بيتا لاكتوكلوبيولين ليستعمل كمصدر لفصل الفا لاكتالبيومين، فإن تنقية الفا لاكتالبيومين من راسب كبريتات الصوديوم الحامضية بواسطة عدم ترسيبة في المحلول الامونياكي الضعيف ثم يليه ترسيب لالفالاكتالبيومين، فأن الاس الهيدروجيني3,5 تزيل البيتا لاكتوكلوبيولين ومن ثم ازالة البيومين المصل ثم ذوبانه واجراء ترشيح غشائي في اس هيدروجيني6,6 والتبلور بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم المشبعة ببطئ، يمكن تنقية الفالاكتالبيومين من راسب كبريتات الامونيوم في اس هيدروجيني3,5 ثم ازالة المواد الملونه بواسطة التقسيم مع كبريتات الامونيوم،الطريقة البسيطة لفصل الفالاكتالبيومين من 3% حامض الخليك ثلاثي الكلور ثم ذوبان الراسب مع 1 مولار هيدروكسيد الامونيوم وجعله 1\5 حجم الشرش الاصلي في اس هيدروجيني 7 ثم ازالة البروتينات الملونة بواسطة الترسيب بواسطة اضافة حجم مساوي من كبريتات الامونيوم المشبعة ويحصل ترسيب الفا لاكتالبيومين الموجود في الراشح بواسطة انخفاض الاس الهيدروجيني الى 4 وتعتمد معظم طرق فصل بيتا لاكتوكلوبيولين على تحضيرة ومن تلك الطرق هي:

1. **طريقة بالمر:** أول طريقة استعملت لفصل بيتالاكتوكلوبيولين من الحليب الفرز للابقار والجاموس باستعمال فوسفات الصوديوم بعد ازالة الكيزين بواسطة التحميض الى اس هيدروجيني4,6.
2. **طريقة سورنسين:** وهي طريقة بالمر مع بعض التحوير وتتضمن ازالة الكيزين في اس هيدروجيني الحليب بواسطة كبريتات الامونيوم بدلاً من الحامض خلال تحضير بيتا لاكتوكلوبيولين.
3. **طريقة جاكوبسن:** يمكن الحصول على بروتينات الشرش (بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين، البيومين مصل الدم) بواسطة التقسيم مع كبريتات الامونيوم.
4. **طريقة طريقة اسجينبرج ودريوري:** وهي تتضمن استعمال كبريتات الصوديوم فأنه بعد ازالة الكيزين بواسطة كيزينات الصوديوم عند تنظيم الاس الهيدروجيني للشرش الى 2، فان الفا لاكتالبيومين والبيومين مصل الدم تترسب والذي يمكن ازالتها بسهوله من الشرش في اس هيدروجيني منتظم بينما بيتا لاكتوكلوبيولين يبقى ذائب ويمكن فصله باضافة الملح عند معاملة الشرش الى اس هيدروجيني 6.

5. **طريقة ارمسترونغ وآخرون:** وهي تتضمن تقسيم بيتا لاكتوكلوبيولين والفالاكتالبيومين الذي اقترح بأن طريقة كبريتات الامونيوم طريقة مقنعة لتحضير بروتينات الشرش ثم درس تأثير الاس الهيدروجيني وتركيز الملح ودرجة الحرارة على كفاءة الفصل.

6. **الترسيب الحراري:** يمكن ترسيب بروتينات الشرش بواسطة الحرارة وجعلها غير ذائبة بالماء بواسطة تسخين الشرش في اس هيدروجيني قريب من نقطة التعادل الكهربائي أو الجهة الحامضية لأن تغيرات حرجة تحدث خلال تلك العملية فأن تسخين الشرش الحامضي على درجة حرارة على الاقل 90 م لمدة 10 دقيقة يعطي اقصى انتاج ممكن بينما الشرش الحلو يعطي انتاج جيد بواسطة التسخين في اس هيدروجيني بين6، 6,5 مع ان المنتوج يحتوي تركيز عالي من المعادن مقارنة الى الشرش غير المحمض، ما لم ينظم الاس الهيدروجيني الى 4,6 قبل ازالة البروتين والراسب الناتج متماسك واكثر نفصال من الشرش غير المحمض حيث يحصل تسخين الشرش ثم تركه لترسيب البروتين ثم ازالة البروتين المترسب وغسل الخثرة الناتجة واعادة فصلها ثانية ثم تجفيفة الا ان المعامل الحديثة تستعمل طريقة الطرد المركزي عالي السرعة مثل جهاز التنقية والفصل لاجراء عمليات الفصل الاولي والثانوي.

7. **اختلافات الحجم الجزيئي:** من الطرق الشائعة الاستعمال لفصل بروتينات الشرش وهي الترشيح الفائق السرعة حيث تستعمل لانتاج 8% من بروتين الشرش العالمي وتستعمل مراحل متعددة وتعتبر من الطرق المهمة في تقسيم الشرش الى جزئين هما الجزء الاولي غني بالبروتين والثاني منخفض محتوى البروتين ومن الطرق الاخرى هي الترشيح بالهلام وتعتبر من الطرق المختبرية لفصل مكونات المحلول وتستعمل تجاريا لفصل بروتينات الشرش حيث ان التركيب الهلامي يعمل كمنخل جزئي الذي فية المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تكون قادرة عل للدخول خلال التركيب الهلامي بينما الجزيئات البروتينية تبقى في الحاله الذائبة المحيطة بالتركيب الهلامي حيث يحصل فصل الاجزاء مرتفعة ومنخفضة الوزن الجزيئي عن بعضها البعض الاخر.

أ. **اقسام البروتيوز – ببتون:** هي تلك البروتينات الذي تبقى ذائبة في اس هيدروجيني 4.6 بعد المعاملة الحرارية للحليب الفرز بدرجة 95 – 100 م لمدة 30 دقيقة لكن يمكن ترسيبها بواسطة 8-12% حامض الخليك ثلاثي الكلور ومكوناتها هي3، 5 ،8 سريع وبطيء طبقا لقابلية حركتها بواسطة الهجرة في مجال كهربائي باستعمال هلام، المركب 3 يوجد فقط في بروتين الشرش بينما المركب 5 و8 سريع وبطيء

تحدث في الكيزين والشرش ويمكن الحصول على اشكال نقية من تلك المركبات اما من الحليب الفرزالمسخن أو غير المسخن بواسطة السيطرة على الاس الهيدروجيني باستعمال كبريتات الامونيوم، المركب 5 اقل ذوبان في كبريتات الامونيوم حيث ان المركب 8 سريع و8 بطيء تبقى في المحلول المشبع مما تكون حساسة للحرارة وعمليات التصنيع المختلفة والذي تسبب دنترتها وفقد قابلية ذوبانها ثم انخفاض صفاتها الوظيفية فان تلك الصفات تعتمد على مصدر بروتينات الشرش سواء كان حامضي او حلو ومدة دنترة البروتين لأن الصفات الفيزيوكيمياوية تتاثر بواسطة الوقت، درجة الحرارة والرطوبة النسبية لخزن المواد ونوع المعاملة الحرارية والاس الهيدروجيني والقوة الايونية الذي فيها المواد يمكن تسخينها ثم وقت الحجز وسرعة التبريد ثم عمليات التصنيع المختلفة مثل الترشيح الفائق والترشيح الغشائي ومعقدات ميتافوسفات والترشيح بالهلام ثم تركيب بروتينات الشرش ومحتوى اللاكتوز والرماد والدهن.

ب. الكلوبيولينات المناعية: يتم فصلها من الشرش الخام بواسطة استعمال طريقة تقسيم كيزينات الامونيوم في اس هيدروجيني معين او ترسيب البروتين في اس هيدروجيني مع 50% كبريتات الامونيوم ثم اذابته في اس هيدروجيني4,6 واعادة ترسيبه مع 25% كبريتات الامونيوم ثم اذابتها في اس هيدروجيني 6 ثم الترسيب مع 40% كبريتات الامونيوم او تحضر بشكل نقي بواسطة الهلام او التبادل الايوني الكروماتوكرافي او الشرش غير الذائب في 33% كبريتات الامونيوم.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية لبروتينات الشرش

تعتمد الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الشرش على طبيعة المنتوج، طريقة العزل او الفصل المستعملة، التحويرات الكيمياوية والفيزياوية، طريقة الصناعة، تركيب البروتين، التداخلات، مصدر الشرش، ظروف المعاملة الحرارية، ظروف الخزن، طرق تقيم الصفات ثم التطبيقات الغذائية (جدول –84) ومن مقارنه التراكيب الفيزياوية لبروتينات الشرش مثل بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين مع الكيزينات الذي تبين عدة فروقات في الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الشرش حيث ان بروتينات الشرش تحتوي تراكيز منخفضة من البرولين والاحماض الامينية المحبة للدهن وخالية من مجاميع الفوسفات استر والكربوهيدرات الا انها تحتوي تراكيز عالية من الاحماض الامينية الحاوية كبريت وبسبب التوزيع المنتظم للاحماض الامينية المختلفة على طول السلسلة حيث تفقد المحتوى

الحلزوني مما تجعل البروتينات حساسة للحرارة وعمليات التصنيع المختلفة والذي تسبب دنترتها وفقد قابلية ذوبانها ثم انخفاض صناتها الوظيفية فأن تلك الصفات تعتمد على مصدر بروتينات الشرش سواء كان حامضي أو حلو ومدة دنترة البروتين لأن الصفات الفيزيوكيمياوية تتأثر بواسطة الوزن، درجة الحرارة والرطوبة النسبية لخزن المواد، نوع المعاملة الحرارية والاس الهيدروجيني والقوة الايونية الذي فيها المواد يمكن تسخينها ثم وقت الحجز وسرعة التبريد ثم عمليات التصنيع المختلفة مثل الترشيح الفائق والترشيح الغشائي ومعقدات ميتانوسفات والترشيح الهلامي ثم تركيب بروتينات الشرش ومحتوى اللاكتوز والرماد والدهن.

1. **التركيب الهلامي**: قابلية انتشار البروتين لتكوين تركيب هلامي مع التسخين هي من الصفات الفيزياوية لدنترة البروتين وتفاعلات تجمع البروتينات، فأن التركيب الهلامي لبروتينات الشرش يختلف من شفاف مطاطي الى لماع ومتجمع بصورة خاصة، فأن شفافية التركيب الهلامي يتكون من تراكيز منخفضة من البروتين 3-5% ودرجات حرارية منخفضة من 55 –70م حيث يكون اكثر تجمع وعتامة بتركيز مرتفع 10% وحرارة عالية اكثر من 90م كما يكون شفاف عند القوة الايونية المنخفضة الا ان عمليات التصنيع تنتج نقاوة عالية للبروتين عندما تكون نسبة الدهن واللاكتوز والرماد منخفضة مع دنترة بروتينات الشرش منخفضة، الترشيح الغشائي يقلل محتوى المكونات غير البروتينية ويحسن نقاوة البروتين الذي تغير قابلية تكوين تركيب هلامي لبروتينات الشرش الممكنه فأن محاليل 5% من مركز بروتينات الشرش تعطي تركيب هلامي متماسك عند تسخين بدرجة 85م فالحليب الفرز المدعم 1,5% تكون

جدول (84) بعض صفات وتركيب بروتينات الشرش في الحليب.

قسم البروتين	الصفات	التركيب	عدد ماطق الهجرة في مجال كهربائي
بروتينات الشرش	جزء من بروتينات الحليب تبقى بعد ازالة الكيزينات	يحتوي كل بروتينات الشرش	اكثر من
بيتا كلوبيولين الفالاكتالبيومين	بروتين شرش رئيسي في الحليب، قابلية ذوبانه قليله في نقطة التفاعل للمحاليل الملحية المخففة	متجانس	منطقة واحدة

قسم البروتين	الصفات	التركيب	عدد ماطق الهجرة في مجال كهربائي
الفالاكتالبيومين	البيومين مبني على اساس قابلية الذوبان الملح ويعرف البروتين ب من انزيم تركيب اللاكتوز	متجانس	منطقة واحدة
البيومين مصل الدم	مماثل الى البيومين مصل الدم	متجانس	منطقة واحدة
الكلوبيولينات المناعية	مماثله الى كلوبيولينات مصل الدم	مركب من IgG,IgM,IgA	منطقة قريبة من الاصل
بروتيوز – ببتون	ثابت بالحرارة ذائب بالحامض وفوسفوكلايكوبروتين	مركب من 3,8 سريع وبطيء	5 او اكثر
لاكتوفيرين	يرتبط مع 2مول حديد \ مول بروتين ولايوجد في الدم	-	-
ترانزفيرين	مماثل الى ترانزفيرين مصل الدم	متجانس	3 او اكثر

فيه بروتينات الشرش تركيب هلامي يشبه الكاسترد مع قوام بدون كسر عندما يسخن بدرجة 85 م لمدة خمسة دقائق، مركز بروتين الشرش من جبن الكوتج احسن من شرش جبن الجدر وكلاهما احسن من البيومين البيض، التركيز المنخفض للبروتينات اساس لتكوين تركيب هلامي وزيادة التركيز عن الحد الادنى يقلل وقت تكوين التركيب الهلامي مع زيادة درجة الحرارة الا انه بعد التسخين بدرجة اكثر من 90 م يحدث تكوين تركيب هلامي عند التبريد، الاس الهيدروجيني له تأثير على التركيب الهلامي ويزداد وقت تكوين التركيب الهلامي مع زيادة الاس الهيدروجيني عن 6 ويعتمد على الاس الهيدروجيني من 7-9، ترسيب بروتينات الشرش مع حامض الاوكزاليك يعطي صفات جيدة للتركيب الهلامي حيث ان 10% من التركيب الهلامي لبروتينات الشرش يملك صفات نسيجية مشابه الى 15% لبياض البيض حيث يمكن تكوين التركيب الهلامي بواسطة إضافة الاملاح ونشاط الانزيمات والتغيرات في الاس الهيدروجيني او استعمال الحرارة والية تأثير الحرارة على التركيب الهلامي والذي تتضمن مرحلتين هما الاولى هي دنترة بروتينات الشرش ثم تجمع تلك البروتينات ثم ارتباط الماء والتداخل بين البروتينات ذاتها لأن التسخين يجعل التركيب الفيزياوي الثنائية والثلاثية ضعيفة مما يؤدي ذلك الى تحطيمها مع تغير تركيب البروتين ففي المرحلة الاولى من الدنترة فأن معظم جزيئات البروتين تصبح مدنترة لان الدنترة تؤدي الى زيادة كمية الماء المرتبط الى البروتين فانه يحصل التداخل بين بروتين – بروتين مما يجعل البروتينالت ها

القدرة للارتباط بالماء مما تكون تركيب هلامي وعندما التداخل يكون قوي فان الماء يطرد من البروتين الا ان استعمال الحرارة سوف يضعف الاواصر الهيدروجينية ويسمح لتداخل الماء مع المجاميع المشحونه الا انه في بعض درجات الحرارة فأن قوى التجاذب تكون ضعيفة مما تمنع او تقلل تداخلات الماء مع البروتين وبالتالي يسبب دنترة الجزيئة ويزيد من قوة ارتباط الماء.

2. صفات الخفق وتكوين الرغوة: بروتينات الشرش جيدة في تكوين الرغوة الذي يحسن من صفات الخفق لان صفة قابلية الخفق وتكوين الرغوة تعتمد على قابلية البروتين للدنترة، فالعوامل التركيبية الذي تقلل من تجمع البروتين لها تأثير حساس على صفات قابلية الخفق وتكوين الرغوة ومن تلك العوامل هي المعاملة الحرارية، قابلية ذوبان البروتين، دنترة البروتين، المواد لصلبة الكلية، الاس الهيدروجيني، محتوى الكالسيوم، محتوى الدهن، جهد الاكسدة والاختزال، السكروز، نوع الشرش، طريقة تحضير بروتينات الشرش، تركيز الكالسيوم، الفوسفات، التحليل المائي للبروتين وبعض المواد الكيمياوية مثل المواد الحافظة للسطح والعوامل المختزلة ومن العوامل اعلاه نستنتج ما يلي:

1. اختلاف الطرق المختبرية المستعمله لقياس تكوين الرغوة تسبب تغير في تركيب البروتين.
2. زيادة المواد الصلبة الكلية مثل محتوى البروتين يحسن قابلية تكوين الرغوة لبروتينات الشرش.
3. الاس الهيدروجيني للمحلول له تاثير على قابلية الخفق وتكوين الرغوة.
4. دور الكالسيوم في مركز بروتينات الشرش خلال عمليات الخفق وتكوين الرغوة لان اضافة الكالسيوم له تأثير على قابلية تكوين الرغوة.
5. تأثير العوامل المختزله على تكوين الرغوة بينما العوامل المؤكسدة تزيد من تكوين الرغوة.
6. اضافة السكروز له تأثير على مركز بروتين الشرش لتكوين الرغوة الا انه يسبب انخفاض الريع بينما محتوى اللاكتوز له تأثير على تكوين الرغوة.
7. دنترة بروتينات الشرش بواسطة التسخين المتوسط قبل تكوين الرغوة ناتج عن تحسين صفات الخفق وتكوين الرغوة وتكوين الرغوة عامل مهم لتكوين المستحلب لان دمج الهواء الى الحاله السائلة يكون مساويا تماما الى الحاله التي تحصل عند خلط الماء والدهن لأن جزيئة الماء تكون محاطة بفقاعات هوائية صغيرة فالهواء غير قطبي

مما يزيد الشد السطحي والطاقة السطحية فالمواد المستحلبه تزيد قابلية خلط الماء مع الدهن مما تخفض الطاقة السطحية الداخلية حيث ان البروتينات تكون مستعملة لتكوين رغوة ثابته تحتاج عدد من الصفات المتساوية لتكوين المستحلب ويجب ان تكون للبروتين قدرة انتشار سريعة على السطح الداخلي بين الماء والدهن لخفض الشد بينهما وهناك ثلاثة عوامل رئيسية لها تاثير على قابلية ثبات الرغوة هي الجاذبية، الضغط الشعري والاضطراب الميكانيكي الذي تسبب انخفاض قابلية الثبات بينما اللزوجة السطحية والطبقات المزدوجة الكهربائية وتأثير كبس – مارانكولي.

3. **قابلية الذوبان:** قابلية ذوبان بروتينات الشرش المحضرة بالترشيح الغشائي أو الهلام تكون مرتفعة نسبيا حيث تتراوح قابلية الذوبان من 88-100% لبروتينات الشرش المحضرة بالترشيح الفائق الا ان المحضرة بطرق الترسيب او تكوين معقدات تكون ذو قابلية ذوبان منخفضة وقابلية الذوبان المرتفعة تعتمد على الاس الهيدروجيني، فأن ازالة هكساميتا فوسفات بواسطة التبادل الايوني او الترشيح بواسطة الهلام الذي يحسن من قابلية البروتينات، المعاملة الحرارية خلال عمليات التصنيع لبروتينات الشرش لها تأثير على قابلية الذوبان، يجب العناية التامة خلال تسخين الحليب، التحريك والاس الهيدروجيني لتجنب دنترة بروتينات الشرش الذي تقلل قابلية الذوبان في اس هيدروجيني بين 3- 8 الا انه في اس هيدروجيني من 4-5 تفقد قابلية الذوبان حيث ان الحليب المجفف تكون قابلية ذوبانه 90% في اس هيدروجيني من 3-8 بينما بروتينات الشرش الناتجة بواسطة التبادل الايوني السيليلوزي تكون 98% في اس هيدروجيني من 3-8% وحوالي 35% في اس هيدروجيني4,5 الا ان قابلية الذوبان لمركز بروتين الشرش لا يتغير بالترشيح الهلامي اوالتجفيف بالرذاذ الا ان البسترة تسبب دنترة 20% من بروتينات الشرش، بروتينات الشرش اكثر حساسية للدنترة الحرارية في اس هيدروجيني مرتفع من كلوريد الكالسيوم0,03 مولار لتحفيز الدنترة بينما بروتينات الشرش المحضرة بواسطة التسخين الحرارى منخفضة واس هيدروجيني منخفض تكون 78% و 51% عند التسخين في اس هيدروجيني3,5 فالتركيز الاولي يزيد استعادة البروتينات الا انه يقلل قابلية الذوبان، بروتينات الشرش المحضرة بواسطة معقد الحديد وكاربوكسي مثيل سليلوز او ميتا فوسفات تعتمد على الاس الهيدروجيني.

4. **صفة الاستحلاب:** هي امتزاج خليطين مع بعضهما البعض الاخر ليس لهما قابلية الامتزاج حيث تقل الطاقة الحرة عند مسافة الاتصال بينهما قليلة أي زيادة في المساحة السطحية الداخلية ولخلط الدهن مع الماء تستعمل الفوسفولبيدات لان الاحماض الدهنية

في الفوسفولبيدات تكون غير ذائبة بالماء الا انه تكون ذائبة في الدهن بينما الفوسفات استر تملك شحنات ذائبة فقط بالماء حيث ان جزء من الجزيئة يرتبط الى الدهن بينما الجزء الاخر يبقى مرتبط بالماء فالمواد المستحلبة اكثر طاقة من المواد غير المستحلبه لأن الاستحلاب يكون غير ثابت وتكوين الاستحلاب يحتاج طاقة مساوية الى الطاقة السطحية الداخلية عند تكوينه، توزيع حجم الاستحلاب يكون وظيفة اساسية لطريقة التجنيس والتركيز وعندما المواد المستحلبة تخلط مع الماء والدهن الذي يمر خلال صمام المجنس تحت ضغط عالي فأن الاحتكاك يسبب انتشار الدهن بشكل قطيرات صغيرة مع الماء ويمكن الاستفادة من البروتينات كمواد مستحلبه حيث يحصل امتصاص جزيئة البروتين في السطح الفاصل بين الماء والدهن لان البروتينات الذائبة اكثر صفة استحلاب من البروتينات غير الذائبة فالعوامل المؤثرة على دنترة البروتين تسهل من تكوين الاستحلاب بسبب زيادة الغشاء السطحي الداخلي مما تزيد متانة السطح وبالتالي تؤدي الى زيادة قابلية ثبات المستحلب لان صفا الخفق وتكوين الرغوة والاستحلاب تعتمد على قابلية انتشار البروتين على السطح بين الدهن والماء ولا تعتبر بروتينات الشرش مواد مستحلبة فعاله لانها لا تملك توازن بين المجاميع المحبة وغير المحبة للماء فالمجاميع المحبة وغير المحبة للماء تعزى الى التركيب الفيزياوي لبروتينات الشرش، الامدصاص السطحي لبروتينات الشرش على حبيبات الدهن يعتمد على الاس الهيدروجيني وقابلية الثبات الحراري تقل مع اضافة كلوريد الكالسيوم، فأن البروتينات الغروية تقل فيها صفة الامدصاص للدهن ففي الاس الهيدروجيني 7، فأن بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين تكون ممتصة انتخابيا، انخفاض الاس الهيدروجيني يزيد امدصاص الفا لاكتالبيومين الا انه يقلل امدصاص بيتالاكتوكلوبيولينر ومن تلك نستنتج ما يلي:

1. العوامل التركيبية والتصنيعية الذي تغير من صفات الخفق وتكوين الرغوة لمركز بروتينات الشرش لها تاثير على صفات الاستحلاب.
2. صفة الاستحلاب تعتمد على الظروف المستعمله لتكوينه حيث يحدث الاستحلاب في خلاطات او مجنسات او مولدات حيوية عالية ومن التغيرات التركيبية هي مصدر الدهن، صفات الدهن، نسبة البروتين الى الدهن، الاس الهيدروجيني، القوة الايونية، المواد المستحلبه المضافة وهناك علاقة بيت قابلية الذوبان للبروتينات وقابلية تكوين الرغوة وثبات المستحلب الا ان الحرارة لها تأثير سالب على صفات الخفق، قابلية الذوبان والاستحلاب بدرجات حرارية 70م او اكثر بينما اللزوجة والارتباط بالماء

تزداد مع زيادة المعاملة الحرارية عن 70م وصفة الاستحلاب لبروتينات الشرش اقل من الكيزينات ولكن اكثر ثبات منها.

5. الارتباط بالماء: يعتبر التداخل بين الماء والبروتينات من العوامل المهمة لتركيب البروتينات وكذلك سلوك البروتينات في الاغذية حيث يرتبط الماء مع نفسه خلال اواصر هيدروجينية وعند وضع البروتينات في الماء فأن تلك الجزيئات تكون ذائبة فيه بسبب التداخل بينهما مما يخفض الطاقة الحرة حيث ان طبيعة التداخلات تكون معقدة وهي بنفس الوقت مهمة في تركيب وصفات البروتينات، فالبروتينات تحتوي عدد من الاحماض الامينية الذي تملك مجاميع جانبية تحتوي شحنات كهربائية في اس هيدروجيني معين، فأن التداخل بين الماء وتلك المجاميع المشحونه يكون قوي مع الطاقة 5 كيلو سعرة حيث ان 4-7 جزيئات ماء ترتبط مع كل حامض اميني مشحون، البروتينات تحتوي احماض امينية الذي تملك سلاسل جانبية قطبية الا انها لا تملك شحنات فلا يحصل تداخلها مع الماء لان الماء يتداخل مع الجزيئات القطبية فقط.

6. اللزوجة: لزوجة مركز بروتينات الشرش المحضر بالترشيح الفائق تكون منخفضة نسبيا حوالي 100 سنتي بويز ولا تكون مشكله خلال الضخ وعمليات التصنيع عندما التركيز 40% مواد صلبة مقارنة الى 45% بينما المحضر بواسطة الحرارة في اس هيدروجيني منخفض تكون ذات لزوجة عالية 4000 – 36800 سنتي بويز.

العوامل المؤثرة على الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الشرش

1. العوامل التركيبية: تتضمن تركيب الشرش الذي يتأثر بواسطة العمليات المختلفة مما يؤثر ذلك على الصفات الفيزيوكيمياوية الذي لها علاقة بالعوامل التركيبية التالية:

أ. تركيب الشرش: هناك نوعين اساسية من الشرش هما الشرش الحامضي من صناعة جبن الكوتج أو الكيزين والشرش الحلو أو شرش المنفحة من صناعة الجبن وكمية شرش المنفحة المتوفر في العالم اكثر من الشرش الحامضي ومكونات الشرش مرتبطة طبقا لانخفاض تركيزها وهي لاكتوز، مركبات نتروجينية (بروتين، ببتيد واحماض امينية)، رماد ودهون، بروتينات الشرش الاساسية هي بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين وهي تشكل 80% من بروتينات الشرش الكلية ومن البروتينات الاخرى هي البيومين مصل الدم، الكلوبيولينات المناعية، بروتيوز – ببتون. كيزينات ذائبة وانواع مختلفة من البروتينات الثانوية هي الانزيات واللاكتوفيرينات فالمكونات

المعدنية الرئيسية في الشرش هي الكالسيوم، الفسفور، الصوديوم والبوتاسيومن الاختلافات والتباينات التركيبية بين الشرش الحامض والحلو هي ان الشرش الناتج عن المنفحة يملك اس هيدروجيني مرتفع، اكثر مواد صلبة، بروتين ودهون واقل كالسيوم والفسفور من شرش الكيزين وجبن الكوتج، وهناك تباين في محتوى النتروجين غير البروتيني، فالشرش الحلو يملك تركيز عالي من الببتيد والاحماض الامينية من الشرش الحامضي بسبب التحليل المائي للبروتين بفعل المنفحة، الاسباب لاولية للتباينات التركيبية للشرش هي طرق صناعة الجبن والكيزين ثم التباينات الفصلية، التغيرات في طرق صناعة الجبن بسبب اختلافات في مكونات البروتين، اللاكتوز، المعادن والمركبات النتروجينية منخفضة الوزن الجزيئب، عملية صناعة الكيزين لها تأثير على المكونات الرئيسية، الفروقات في كمية اللاكتوز، الرماد، الكالسيوم، الفوسفات ثم الكلوريد يمكن ملاحظتها بين شرش الكيزين لحامض اللاكتيك والكبريتيك كما ان محتوى البروتين واللاكتوز تتأثر بواسطة فصول السنه.

ب. **تركيب بروتين الشرش:** يتأثر تركيب بروتين الشرش بصورة مباشرة بواسطة طرق الفصل والتقسيم لتلك البروتينات ويكون بروتين الشؤرش موازي للشرش نفسة وهناك مدى واسع في التريب يترواح من 29-95% بروتين، 1-18% رماد و 1-9% دهن (جدول –85).

جدول (85) التركيب الكيمياوي لبروتين الشرش محضر بطرق مختلفة.

المكون	ترشيح فائق	معقد بيتا فوسفات	ترسيح هلامي
% بروتين	56.5	55.3	41.9
% لاكتوز	27.2	13.5	24.09
% رماد	3.4	13.7	11.5
% نتروجين غير بروتيني	4.8	1.2	4.9
% دهن	7.3	3.3	0.8

2. **المعاملات الحرارية:** من العوامل الرئيسية التي لها تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الشرش في عمليات تصنيع منتجات الالبان فالحرارة المعتدلة من 60-70م ناتجة في دنترة بروتينات الشرش بدرجة الحرارة العالية، فأن الدنترة تعتمد على العوامل التركيبية وتجمع البروتين، دنترة بروتينات الشرش تتضمن تداخلات جزيئية مثل

الاواصر الهيدروجينية والمحبة للدهن حيث ان خطوة تجمع البروتينات تتضمن رابطة الكبريتيد الثنائية وتصنف بروتينات الشرش حسب انخفاض حساسيتها للدنترة الحرارية في الحليب وهي الكلوبيولينات المناعية والبيومين المصل البقري، بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين الا ان الدنترة الحرارية خلال صناعة مركزات بروتينات الشرش من الصعب تقديرها لأن المركب يختلف عن الحليب ويتغير مع كل خطوة في التصنيع أي ان مدى دنترة بروتينات الشرش يقدر بواسطة قابلية الذوبان، مكونات الشرش الرئيسية مثل الفالاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبيولين خلال التسخين لشرش الجبن مشابه الى الحليب الفرز وزيادة تركيز المواد الصلبة الكلية يقلل من سرعة دنترة البروتين خلال تسخين الشرش وهذه الظاهرة اكثر علاقة الى انخفاض سرعة دنترة بيتا لاكتوكلوبيولين مع زيادة المواد الصلبة الكلية الا ان سرعة الدنترة الحرارية لالفا لاكتالبيومين تعجل مع زيادة المواد الصلبة الكلية وتركيز اللاكتوز المرتفع في الشرش يقلل من سرعة دنترة البروتين بالحرارة كما تحصل اقل دنترة للبروتين بواسطة تسخين في اس هيدروجيني حامضي قريب من نقطة التعادل الكهربائي الا ان اخرون وجدوا بأن دنترة بروتين الشرش منخفضة في اس هيدروجيني من 6-7 فالكالسيوم من المعادن الحرجة في الشرش الذي لها تأثير على الدنترة الحرارية وتفاعلات تجمع البروتينات.

3. فصل وتقسيم بروتينات الشرش: الطرق التكنولوجية الحديثة في صناعة مركزات بروتينات الشرش من الشرش بواسطة التقسيم، الفصل، الفصل الجزيئي ويمكن توضيحها كالاتي:

أ. التقسيم الغشائي: ويتضمن ترشيح فائق، ضغط ازموزي عكسي، تحليل غشائي كهربائي، تحليل غشائي باهلام حيث تختلف بروتينات الشرش في تركيبها وصفاتها.

ب. الترسيب مع المواد الكيمياوية: تتضمن ميتافوسفيت كاربوكسي مثيل سليلوز وحامض متعدد الأكريليك، الحديد والكحول (جدول –86).

جدول(86) تأثير الظروف المختلفة للفصل على صفات برتينات الشرش.

العملية	1	2	3	4	5
معقد ميتا فوسفيت	5.5	73.1	37	-	-
تحليل غشائي كهربائي	6.6	91.1	41	632	37.5

العملية	1	2	3	4	5
ترشيح فائق	5.8	77.3	40	453	23.0
تريح هلامي	7.0	90.2	42	680	22.0
معقد كربوكسي مثيل سليلوز	6.5	80.9	64	400	Zero
معقد فوسفيت الحديد	5.0	26.9	34	560	14.0

حيث ان 1 = الاس الهيدرجيني لمحلول 5% 2- قابلية الذوبان في اس هيدروجيني 6 (%)3= سعة الاستحلاب (غمدهن\غم بروتين 4- تكوين رغوة (% ريع) 5= قابلية ثبات الرغوة (مل).

4. **الفصل الكهربائي والكروماتوكرافيا:** تتضمن الترشيح بالهلام، التبادل الايوني، المواد لماصة المثالية، طرد مركزي عالي السرعة، تركيز الرغوة، الترسيب الحراري، طرق اختبار صناعة مركزات بروتينات الشرش هي من الطرق الغشائية مثل الترشيح العالي، الضغط الازموزي ونقاوة البروتين يمكن تحديدها بواسطة اختبار بعض الطرق المبنية على اساس تكوين الرواسب والمعقدات، الا ان تلك الطرق تعاني من مشاكل لها علاقة بالمواد الملوثه مما يجعلها غير مناسبة للاغراض التجارية.
5. **صناعة الجبن او الكيزين:** طريقة صناعة الجبن او الكيزين من العوامل التي لها تأثير على الصفات الوظيفية لبروتينات الشرش ولها تأثير على تركيب بروتينات الشرش ومن العوامل المؤثرة عليها هي:

أ. **تأثير المنفحة:** التحلل الماءي للبروتين بواسطة المنفحة له تأثير على تركيب وصفة منتجات بروتينات الشرش مما تغير من تركيز مركبات النتروجين غير البروتينية والشكل التركيبي للبروتين ثم صفاته ومن البروتينات الأكثر حساسية لمهاجمة الرنين هو البيومين مصل الابقار، الكلوبيولينات المناعية بينما بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين اكثر مقاومه للتحلل المائي للبروتين بواسطة المنفحة فانزيات المنفحة والانزيات المجهرية مثل البروتينيز مقاومه نسبيا للحرارة في اس هيدروجيني منخفض.

ب. **البادىء:** تأثير البادىء على تركيب وصفات بروتينات الشرش يكون قليل ويمكن تلخيص ذلك بما يلي:

1. نشاط عالي للاحياء المجهرية في البادي، فإن زيادة كمية البادي تزيد من تغير تركيب البروتين بسبب زيادة الكالسيوم والفوسفات في الشرش.
2. تختلف بكتريا حامض اللاكتيك في نشاط التحلل المائي للبروتين يعزى الى نشاط البروتينيز في بروتينات الشرش.
3. استعمال باديء منظم الاس الهيدروجيني لتنمية الاحياء المجهرية له تأثير على التركيب الايوني للشرش.

ج. **اضافة كلوريد الكالسيوم:** يضاف كلوريد الكالسيوم الى الحليب مثل صناعة الجبن لتقليل الفقد الحاصل بسبب العوامل الفصلية الذي تزيد من لزوجة الشرش الا ان تأثير الكالسيوم على الصفات غير معلوم.

6. **عوامل التعقيم:** عمليات التعقيم في صناعة المواد البروتينية عامل مهم لأن التلف الميكروبي يزيد التحلل المائي للبروتين والذي له تأثير على الصفات الوظيفية للبروتين.

بروتينات الحليب الثانوية Minor milk proteins

بالاضافة الى الكيزينات وبروتينات الشرش يحتوي الحليب على العديد من البروتينات الثانوية منها 60 انزيم طبيعي مثل اللايبيزات والبروتينيزات والفوسفاتيزات واللاكتوبيروكسيديزات المهمة من الناحية التكنولوجية بالاضافة الى ذلك اهميتها أو فعاليتها الحيوية بالاضافة الى البرتيوز-ببتون، اللاكتوفيرين، ترانزفيرين، بروتينات غلاف حبيبة الدهن β_2-microglobulins, α–glycoproteins, ceruloplasmin والمواد النتروجينية غير البروتينية الذي تتضمن الاحماض الامينية الحرة، بعض الفيتامينات، اليوريا، حامض اليوريك، الامونيا، كرياتنين والكرياتين(جدول – 87).

جدول (87) بعض صفات البروتينات الثانوية في حليب الابقار

البروتين	الكتلة الجزيئية دالتون	ملغم \ لتر	المصدر
Igs	$15\times10^{4} - 1\times10^{6}$	200	الدم، الضرع
BSA	66433	100- 400	الدم
β_2-microglobulins	11636	9,5	monocytes
Osteopontin	60 000	3-10	الضرع
Proteose-peptone 3	28000	300	الضرع

البروتين	الكتلة الجزيئية دالتون	ملغم \ لتر	المصدر
Folate –binding protein	30000	10-6	-
VitaminD-binding protein	52000	16	الدم
VitaminB_{12}-binding protein	43000	0,2– 0,1	-
Angiogenin-1	14577	8-4	الضرع
Kininogen	17000\68000	-	الدم
Lactoferrin	82000	350-20	الضرع
Transferrin	77000	-	الدم
Creuloplasmin	132000	-	الضرع
Acid glycoprotein	40000	20	الدم
Prosaposin	66000	6	الضرع
Enzymes	مختلف	قليلة جدا	الدم، الضرع
Angiogenin-2	14522	-	-

1. الكلوبيولينات المناعية **Immunoglobulins**: يحتوي الحليب من0,6- 1غم \ لتر والذي تشكل 3% من النتروجين الكلي و2% من بروتين الحليب الكلي و60% من البروتين الكلي في اللبأ ويصل تركيزه الى100 غم\لتر في اللبأ الذي يقل بعد 5 ايام من الولادة وهي بروتينات معقدة جدا وهناك خمسة اصناف منها هي , IgM ,IgE IgD, IgG, IgA ذات صفات مختلفة (جدول-88) وهي مجموعة غير متجانسة من البروتينات بسبب تركيبها بواسطة عدد كبير من الخلايا لأن كل خلية تنتج تسلسل مختلف من الاحماض الامينية وهي مهمة لانها تعطي الجسم المناعة ضد الامراض لان الاجسام المضادة في الجسم الذي يتركب بواسطة الجينات المضادة

جدول (88) بعض صفات الكلوبيولينات المناعية.

الصفة	IGA	IGD	IGE	IGG	IGM
المدى	1.0-4.5	0.2-0.3	0.0004	7.0-25.0	0.4-2.1
% من الكلوبيولينات	12.0	1.0	0.001	80.0	7.0
وزن جزيئي	1.6-7.2	1.9	2.0	1.2	9.0
معامل ترسيب	9.2	7.0	8.0	7.0	19.0
% كربوهيدرات	8.0	13.0	12.0	3.0	12.0

الصفة	IGA	IGD	IGE	IGG	IGM
عدد الجزيئات الاحادية	1-2	1	1.0	1.0	5.0
سلاسل ثقيله	A_2,α_1			$\gamma^4\gamma^3\gamma^2\gamma^1$	Mμ
سلاسل خفيفة	K, λ	κ ,λ	κ ,λ	κ , λ	κ ,λ

وهي تتالف من نوعين من السلاسل الببتيدية هي السلاسل الضعيفة ذو الوزن الجزيئي22400 والسلاسل الثقيله الذي تتكون من السلاسل γ كاما ذات الوزن الجزيئي52000 والسلاسل α الفا ذو الوزن الجزيئي52000-56000 السلاسل ميو

μ ذو الوزن الجزيئي 69000 وكل من السلاسل الثقيله والخفيفة مؤلفه من تسلسل ثابت نسبيا او متغير، بعضها يوجد بشكل جزيئة احادية وكل جزيئة تتكون من اربع سلاسل ببتيدية مرتبطة بواسطة رابطة S –S والبعض الاخر بشكل جزيئات ثنائية او خماسية مركبة من وحدات احادية لببتيد رباعي بينما تتكون السلسلة الخفيفة من نوع كابا ولمتا λ ذو وزن جزيئي ويختلف تركيز الكلوبيولينات المناعية مع اختلاف الاجناس ومرحلة الحلب (جدول –89) وتعتبر من البروتينات الغروية في الحليب بسبب تخليقها الوراثي وعدم تجانسها ووظيفتها.

جدول (89) تركيز الكلوبيولينات المختلفة في اللبأ والحليب.

	IGA	IGG	IGM	IGSC
لبأ انسان	17.8	0.4	1.6	2.1
حليب انسان	1.0	0.4	0.1	-
لبأ خنزير	10.7	58.7	32.0	-
حليب خنزير	7.7	3.0	0.3	-
لبأ ابقار	3.9	-	4.2	0.2
حليب ابقار	0.14	-	0.05	0.05

1. **التركيب البنائي:** توجد بشكل حرف Y احادي الجزيئة مكون من اثنان من السلاسل الخفيفة ذو الوزن الجزيئي 23000 واثنان من السلاسل الثقيلة ذو الوزن الجزيئي 50000 – 75000 مرتبطة بواسطة روابط كبريتيدية بعضها مكون من جزيئات متعددة من 2-5 مثل الوحدات الاحادية للببتيد الرباعي الذي تحمل بالاضافة الى السلاسل الخفيفة والثقيلة قليل من السلاسل الببتيدية الصغيرة J ذو الوزن الجزيئي

15000 ان الاشكال IgE, IgD, IgG موجودة بشكل جزيئات احادية اما IgM فهي توجد بشكل جزيئات خماسية و igA اما بشكل جزيئات احادية او ثنائية فالجزيئات الثنائية من IgA تحمل سلسلة ببتيدية اخرى تعرف بالمركبات الافرازية Sc ذو الوزن الجزيئي 60000 الذي تمنع تثبيط البروتينات للجزيئة الثمائية تساعد في نقل البروتينات الى الانابيب الفارزة فالجزيئة الاحادية للببتيد الرباعي تحمل اثنان من الببتيدات الذي تعود الى السلاسل الخفيفة واثنان من نوع خاص للسلسله الثقيله وكل سلسله خفيفة مرتبطة بواسطة رابطة S–S المتداخلة بين الانواع المختلفة من نفس سلسلة الببتيد في نهاية كل سلسله ببتيدية ثقيله وخفيفة مع تركيب ثلاثي مميز بواسطة عدة عقد كل عقدة مكونه من منطقة انبوبية وان نهاية الطرف الاميني من كل سلسله ببتيدية تقع الى جهة نهاية الذراع للشكل Y بينما الطرف الكربوكسيلي الى جهة الجذر للشكل Y وتتكون السلاسل الخفيفة من نوعين هما λ ، κ الى جهة الطرف النتروجيني من كل سلسله خفيفة وهناك منطقة متغيرة الذي فيها التسلسل للاحماض الامينية يختلف عن الجزيئات حتى بين السلاسل الخفيفة من نوع خاص حيث يتبع المنطقة المتغيرة على الطرف الكربوكسيلي بواسطة منطقة ثابته مع تسلسل احماض امينية متماثلة في السلاسل الخفيفة من تلك النوع.السلاسل الثقيله مكونه من خمسة اصناف رئيسية هي $\mu, \gamma, \zeta, \delta, \alpha$ بعضها يتكون من اقسام فرعية مثل $\alpha^1, \alpha^2, \gamma^1, \gamma^2, \gamma^3, \gamma^4, \mu^2, \mu^1$ وكل سلسله ثقيله تملك منطقة متغيرة او ساكنه قريبه من نهاية الطرف النتروجيني وعدد من المناطق الثابته الى جهة الطرف الكربوكسيلي، الجزيئة الاحادية من الكلوبيولينات المانعة تملك جوانب مرتبطة بالجينات المضادة كل واحد منها يتكون بواسطة تداخل بين المناطق المتغيرة والمناطق الساكنه من طرف واحد من الشكل Y وكل منطقة متغيرة تحتوي عدد من مناطق متغيرة اضافية الذي يحصل فيها تباين بالاحماض الامينية كما تحمل زوج اما من λ او κ في السلاسل الخفيفة والنوع κ يظهر مرتين، الاشكال للكلوبيولينات المناعية تحمل زوج من السلاسل $\alpha, \delta, \zeta, \gamma, \mu$ وكل شكل من الاشكال يقسم الى اصناف فرعية طبقا للانواع الفرعية من السلاسل الثقيله مثل IgA_1, IgA_2, IgM_1, IgM_2, IgG_1, IgG_2, IgG_3, IgG_4.,

IgG: هناك ثلاث اصناف فرعية هي IgG_1, IgG_2, IgG_3 حيث ان IgG_1 هو البروتين المناعي الرئيسي في حليب الابقار واللبأ، يوجد بشكل جزيئة احادية لاربع وحدات من السلاسل الببتيدية المكونه من اثنان من المناطق الثقيله المتماثله من نوع γ واثنان من

المناطق الخفيفة اما κ او λ هناك صنفين فرعية في حليب ولبأ الابقار هي IgG_1, IgG_2 الذي يمكن تميزها بواسطة تقدير نسبة Fc للسلاسل الببتيدية المتعددة في γ^1 ، γ^2، محتوى IgG_1 في اللبأ اكثر من 15- 20 مرة من IgG_2 الا انه عندما ينتقل الى الحليب الاعتيادي، فأن IgG_1 تبقى من 4 – 7 مرات اكثر من IgG_2 كما توجد اشكال ذات وزن جزيئي منخفض في اللبأ وحليب الابقار، عدم تجانس الشحنات بين IgG_1,IgG_2 تستعمل للتعريف عليهما أو التميز بينهما، كل صنف يختلف عن الاخر في تسلسل الاحماض في المنطقة الثابته من سلاسل الببتيد الثقيلة وتلك الاشكال تملك حوالي 3 % كربوهيدرات مما يجعلها تختلف في مجال الهجرة الكهربائية وان IgG_2 اكثر قاعدية من IgG_1.

IgA: توجد في حليب الابقار بشكل جزيئات ثنائية dimer لاربعة وحدات اساسية من سلاسل ببتيدية متعددة كما توجد هناك تجمعات ذو نسبة مرتفعة في اللبأ والحليب، وتتالف وحدة السلسله الببتيدية من سلسلتين ثقيله متماسكة من نوع كاما وسلسلتين خفيفة متماثله من نوع لمتا والفا بالاضافة الى وجود جزيئة ثنائية فأنه يحدث بشكل معقد يعرف δ IgA المكون من مول واحد من IgA مرتبط تساهميا مع مول واحد من سلسلة Sc,J، فأن Sc البقري ينفصل بشكل حر من الحليب يعرف كلايكوبروتين ذو وزن جزيئي 79000 محسوبه من محتوى الاحماض الامينية، كلا IgS, Sc تكون معزوله ومميزة ومتماثله في الحليب البشري، عدم تجانس Sc ناتج عن درجة اختلاف الكلايكوبروتين او حدوث اقسام متحلله من البروتين تتكون خلال الخزن من Sc، سلسلة J في الحليب البقري ذو وزن جزيئي 16500 وتحتوي 15 مجموعة سلفاهيدريل لكل مول، يوجد بشكل جزيئات احادية وثنائية وهو مرتبط بقوة مع الجينات المضادة وهو يمتص من اللبأ بدون أي هضم ليعطي الطفل الرضيع المناعية وطبقا لنوع السلاسل الببتيدية الثقيله في الجزيئة، فأنه يقسم الى IgA_2, IgA_1 وعندما IgA يفرز بشكل جزيئة ثنائية لاربع سلاسل ببتيدية مرتبطة تساهميا بواسطة ببتيد متعدد تعرف مركبJ وهو ذو وزن جزيئي 25000 وعندما يرتبط مع ببتيد متعدد اخر يعرف مركب S IgA ذو وزن جزيئي مرتفع الذي يحتوي من 11-12% كربوهيدرات وتوجد بعض مركبات S بحالة حرة في الحليب وغير مرتبط الى IgA ومركبات الكربوهيدرات المرتبطة هي فيوكوز، مانوز، كالاكتوز، نتروجين – اسيل كالاكتوز امين ، نتروجين – اسيل كلوكوز امين.

IgM: يتالف من جزيئات خماسية الوحدات ذو سلاسل رباعية مرتبطة بواسطة مركب J وهي تملك 11-12% كربوهيدرات ذو وزن جزيئي 900000 وقطرها حوالي 30

نانوميتر الجهة المرتبطة بالاجسام المضادة مؤلفة من جزء صغير متغير من سلاسل ثقيلة وخفيفة حيث انه يملك عشر جوانب الذي تعمل كمواد مانعة للبكتريا حيث يحتوي حليب الابقارعلى cryoglobulin مكون منه الذي يسبب تجمع حبيبات الدهن لتكوين طبقة القشطة الذي يعمل كعمل الكلوتنين وكذلك في ارتباط البكتريا الى الدهن وهو حساس للحرارة اكثر من بقية بروتينات الشرش، يملك ثابت ترسيب 19S ومحتواه في حليب الابقار هو 0,1 ملغم\مل وفي اللبأ 6 ملغم\مل وفي مرحلة الحلب 1غم\غم وطبقا لنوع السلاسل يقسم الى IgM_1, IgM_2.

IgE: هو نوع من كلوبيولينات المناعة الذي يملك سلاسل خفيفة وثقيلة من نوع ζ وزنها الجزيئي يتراوح ما بينIgG, IgM وهي احادية الجزيئة وتوجد في البلازما بكميات قليلة جدا والذي تظهر في الحليب واللبأ وهي ما يطلق عليها myeloma والذي تملك نوع منفرد فقط اما κ أو λ.

IgD: توجد في البلازما وبكميات قليلة جدا وبشكل جزيئات احادية السلاسل الرباعية الببتيد والذي تعمل كمولدات للجينات المناعية.

محتوى **Ig**: محتواها في حليب الابقار مشابه الى محتواها في حليب الام لان نصف الطرف النتروجيني من كل زوج من السلاسل الببتيدية الخفيفة المتماثله من 107 – 115 تعرف بالمنطقة المتغيرة بسبب تسلسل الاحماض الامينية المتغيرة بينما الطرف الكربوكسيلي يكون اكثر تشابه مما يعرف بالمنطقة الثابته لأن كل زوج من السلاسل الببتيدية الثقيله المتماثله تحتوي مناطق ثابته ومتغيرة (تتغير من 107 – 115 ومن 310-500) المناطق المتغيرة لكلا من السلاسل الخفيفة والثقيله مسؤوله عن روابط الجينات المضادة حيث ان الوظائف للهدم والتثبيت والنقل تعزى الى المنطقة الثابته من سلسلة الببتيد المتعدد الثقيله وان تحللها يعطي نسبة قليله من هذه المنطقة (جدول – 90).

جدول (90) تركيز الكلوبيولينات المناعية في المصل واللبأ والحليب.

IG	مصل غم\ كغم	اللبا غم \ كغم	حليب غم \ كغم	مصل غم \ كغم	اللبا غم \ كغم	حليب غم \ كغم
IgG_1	11.0	47.6	0.6	50.0	81.0	73.0
IgG_2	7.9	2.9	0.02	36.0	5.0	2.5
IgA	0.5	3.9	0.14	2.0	7.0	18.0
IgM	2.6	4.2	0.05	12.0	7.0	6.5
FSc	0	0.2	0.05	-	-	-

وهي تسلك صفات مناعية في الجسم وهي تعمل كاجسام مضادة في الحليب [119] ويعتبر حليب الام مثالي في هذه البروتينات وهو يملك صفات مضادة للبكتريا وهناك مختلفة منها في حليب ولبأ الام هي prealbumin ,albumin,α_1-acid glycoprotein (orosomucoid), α_1-3-5s glycoprotein, α_2-macroglobulin , α_2-lipoprotein, ceruloplasmin(α_2-globulin), haptoglobulin(α_2-globulin) , transferrin ,fibrinogen , β_1-lipoprotein, β_1A-globulin, γA(γ_1A; γ_2A)-globulin. γM (γ_1M; γ_2M)-globulin, γG (γ_{ss};7S γ)-globulin. هناك نوعين من γG γ_{ss};7S γ-globulin احدهما ينتقل بسرعة والاخر ببطء.

2. **المواد النتروجينية غير البروتينية:** تتضمن النتروجين الذائب في 12% من حامض الخليك ثلاثي الكلور ومحتواه في الحليب من 250 –300 ملغم \ لتر والذي يشكل 5,6% من النتروجين الكلي في الحليب وهو غير متجانس ومحتوى النيروجين غير البروتيني الكلي من 238-291 ملغم\ لتر والامونيا من 6-7% ملغم\ لتر واليوريا من83-131 ملغم\لتر والكرياتنين من 5-9 ملغم\لتر والكرياتين من 73 – 39 ملغم\لتر وحامض اليوريك من 23 – 24 ملغم\لتر والنتروجين الاميني من نوع الفا من 37-48 ملغم\لتر وكمية غير محسوبة من 74 – 88 ملغم\لتر، المواد النتروجينية غير المحسوبة تتضمن بعض الفوسفولبيدات، السكريات الامينية، النيوكلوتيدات، حامض الهيبيوريك (52 ملغم\لتر)، حامض الاوروتيك (5-10 ملعم\لتر) والنتروجين الاميني من نوع الفا وتتضمن الاحماض الامينية الحرة والبتيدات الصغيرة ومعظم الاحماض الامينية وانديكان (0.1 mg/l) والاورنثين وكل مكونات النتروجين غير البروتيني موجودة في الدم والذي منه تنتقل الى الحليب، الاحماض الامينية مهمة في تغذية الاحياء المجهرية للبادئ وخاصة السلالات الضعيفة في تحلل

البروتينات، تعتبر اليوريا من المكونات الاساسية من المركبات النتروجينية غير البروتينية والذي تشكل 6 ملي مول \ لتر والذي لها علاقة قوية مع قابلية الثبات الحراري ومحتوى اليوريا في حليب الابقار المغذاة على العلف الاخضر ضعف محتواه في حليب الابقار المغذاة على العلف الجاف مما يجعل قابلية الثبات الحراري لذلك الحليب مرتفعة ومحتوى النتروجين غير البروتيني في الحليب الطازج هو قيمة ثابته ولكنه يزداد عند التعتيق وخاصة عند نمو الاحياء المجهرية للبرودة الذي تحلل البروتينات بقوة في الحليب مصدرها الدم ويرتفع تركيزها عند الاصابه بمرض التهاب الضرع بسبب زيادة نفاذية الاغشية ويزداد محتوى النتروجين الذائي وهذا ما يؤدي الى انخفاض قيمة النتروجين عن القيمة الاعتيادية وهي 79.

عدد الكيزين = نتروجين كيزين \ نتروجين كلي × 100

ويزداد محتواها عند تسخين الحليب بسبب التغيرات في البروتين فالبسترة لا تسبب تغير في توزيع النتروجين (جدول –91).

جدول (91) توزيع النتروجين غير البروتيني في الحليب الخام والمبستر.

المركب	حليب خام	حليب مبستر
امونيا	7.9	9.3
يوريا	151.0	92.0
كرياتنين	9.0	4.6
كرياتين	31.0	40.0
حامض اليوريك	19.0	22.0

3. البروتيوز- ببتونProteose- Peptone: بروتين ثانوي في الحليب، وجد لاول مرة عام 1918 من قبل Osborne & Wakeman, وقد لاحظ انه بعد ازالة الكيزين بالترسيب الحامضي وازالة الالبيومينات والكلوبيولينات عند غليان الحليب فأن البروتين الذائب المتبقي من الحليب هو بروتيوز– ببتون او ذلك الجزء من البروتين الذي لا يظهر كنتجة الهدم التحللي للبروتينات الرئيسية من الحليب والذي يوجد بتركيز 200 ملغم/لتر من الحليب وقد لوحظ بانه ذلك الجزء من بروتينات مصل الحليب الذي يكون ذائب ولا يترسب بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني للحليب المغلي بدرجة 95–

100م لمدة 30 دقيقة الى 4,6 والذي امكن تتسيمه على اساس قابلية ذوبانه في 0,5 محلول كبريتات الامونيوم المشبعة هو يشكل من 2-6% من البروتين الكلي في الحليب ومحتواه 200 ملغم\لتر وهو خليط من البروتينات الناتجة عن هدم وتحطيم البروتينات داخل الضرع ويتألف من مركبات fast,5,3 ,8 slow 8 الذي تتوزع بين الحالات الفردية والمصل حيث ان المركب 3 يحدث في المصل فقط وجميع المركبات تحتوي فسفور وكربوهيدرات وهي البروتينات الذي لا تترسب بواسطة 12% حامض الخليك ثلاثي الكلور وعند تسخين الحليب الى درجة حرارة ما بين 95 – 100م لمدة 20 دقيقة، المركب 3 مشتق من غلاف حبيبة الدهن بينما المركب 5، 8 سريع و8 بطيء مشتقة من تحلل بيتا- كيزين بواسطة البلازمين (الشكل-21,20)، يتميز المركب 5 بارتفاع محتوى البرولين10,5% وانخفاض محتوى الكربوهيدرات1,5% بينما المركب 8 سريع وبطيء تحتوي تراكيز مرتفعة نسبيا من الفسفور الكلي7,4%،5,5% بشكل حامض الفوسفوريك وكميات معتدلة من الكربوهيدرات تقدر من2,7-9% على التوالي، جميع المركبات الثلاثية خالية من السستين والسستائيين وتحتوي تراكيز منخفضة من المثيونين لها القابلية لتثبيط التحلل المائي للدهن في الحليب والمركب 3 اكثر فعالية في هذا المجال ويمتاز المركب 3 بالرتفاع محتوى الكربوهيدرات17,3% وانخفاض المركبات العطرية والكبريتيدية، المركب 5 يمثل تسلسل الاحماض الامينية من 1-51 ومن 1 – 107 في بيتا كيزين (الشكل -20) والذي تمثل الطرف النتروجيني من بيتا – كيزين ويختلف محتوى البروتيوز- بيتون حسب الاجناس فهو 220 ملغم\100 مل في حليب الابقار، 172 ملغم\100 مل في حليب الجاموس 56 ملغم\100 مل في حليب الماعز بينما يحتوي اللبأ اكثر من الحليب فهو 306 ملغم\ 100 مل من لبأ ابقار، 236 ملغم\100 مل من لبأ الجاموس ويحصل انخفاض في محتواة خلال المراحل الاولى من الحلب (3 أشهر) ثم تحصل زيادة قليلة بعد 4 أشهر ثم يحصل انخفاض لغاية الشهر السابع ثم زيادة لغاية الشهر التاسع ومن ثم تقل في نهاية مرحلة الحلب، البروتيوز – بيتون غني في حامض السياليك ومحتواه من حامض السياليك والسكر السداسي وعدد الاحماض الامينية (جدول-92) يختلف مع اختلاف الاجناس.

جدول (92) صفات بعض بروتينات الحليب.

الصفات	كيزين	بروتيوز- ببتون	بروتيوز	كلايكوببتيد
حامض السياليك %	0.57	2.54	3.26	11.30
سكر سداسي%	1.90	2.30	2.78	7.40
وزن جزيئي	53600	10390	16000	8000
نقطة تعادل كهربائي	4.6	-	4.5 – 6.00	2.80
قابلية ذوبان في TCA	مترسب	مترسب	مترسب	ذائب
الطرف الاميني	Arg ,Lys	Ser,Cys	Ser,Cys	لا يوجد
عدد الاحماض الامينية	19.00	17.00	17.00	11.00

تأثير الخزن على البروتيوز- ببتون: خزن الحليب بدرجة حرارة الغرفة لفترة 24 ساعة يسبب زيادة البروتيوز – ببتون مع زيادة في بروتينات الشرش ويزداد البروتيوز – ببتون عند خزن الحليب بدرجة 25م الا انه يقل بدرجة 30-37م فأن ذلك يشير بأن خزن الحليب لا يحافظ على مستواه فيه والمركب proteose-peptone3(pp-3) البقري ثابت بالحرارة وهو بروتين سكري فسفوري الذي اول من عرف في اجزاء الروتيوز ببتون في الحليب وهو لا يشبه الاجزاء الاخرى من البروتيوز ببتون والذي يكون منتجات تحلل الكيزينات وهو بوتين حليب طبيعي يخلق في الغدة اللبنية وهو سلسلة ببتيدية متعددة منفردة يتكون من 135حامض اميني مع خمس مجميع فسفور وثلاث مواقع ارتباط للسكر والسكريات الموجودة هـي الفيوكـوز، المـانوز، الكـالالكتوز،N-acetyl glucosamine,N-acetyl galactosamine وحامض السياليك وهي ذات وزن جزيئي 1530-4 دالتون وعندما يفصل من الحليب فان الجزء المفصول يحتوي ما لايقل عن 3 مكونات ذات وزن جزيئي 28 و18 و11 كيلودالتون اكبرها هو pp-3 بينما اصغر المكونات يحصل عليه بفعل البلازمين وهو من بروتينات الشرش كما تشير الدراسات الى وجودة في غلاف حبيبة الدهن وتم تغير تعبير بروتيوز ببتون الى lactophorin /lactoglycophorin وهو يملك صفة الاستحلاب وتكوين الرغوة بسبب الصفات السطحية القوية وهو يمنع الاتصال بين لايبيز الحليب والمادة الاساس مما يمنع التحلل المائي للدهن تلقائيا وهو بروتين محب للدهن ويسلك صفة الارتباط مع الدهن بسبب تكوين حلزون الفا، جانب واحد منه يحتوي مجاميع محبة للماء بينما الجاني الاخر محب للدهن وهو ما يطلق عليهhydrophobic من البروتيوز ببتون وهو يحفز نمو بكتريا بيفيدس وارتباط ايون الكالسيوم عن طريق الطرف النتروجيني للجزيئة.

تأثير التربسين على البروتيوز – ببتون: زيادة محتوى البروتيوز – ببتون في الحليب بواسطة الهضم المنتخب للحليب بواسطة التربسين، فأن الكيزينات الحامضية والحبيبية عندما تعامل مع التربسين تسبب ارتفاع في محتوى البروتيوز- ببتون فالحليب وكيزين حليب الابقاراكثر حساسية للتربسين مقارنة مع حليب الجاموس والبروتيوز- ببتون المتحرراقل حامض سياليك من البروتيوز- ببتون الطبيعي في الحليب وهذه الطريقة تكون مقترحة لزيادة محتوى البروتيوز- ببيتون في الحليب.

تأثير الحرارة على البروتيوز- ببتون في الحليب: يزداد محتوى البروتيوز- ببتون الحليب مع زيادة درجة الحرارة، فأن تعقيم الحليب بدرجة 115م لمدة 10 دقيقة يقلل محتواه لأن درجة حرارة التعقيم تسبب انخفاض تدريجي في المحتوى في الحليب بينما التركيز للبروتيوز يزداد في الحليب بعد التعقيم، الراشح الحاوي بروتيوز- ببتون يعطي قيمة منخفضة عند التعقيم وهذا يسبب تداخل بروتيوز- ببتون- كيزين خلال التعقيم، وجود السكريات مثل السكروز والكالاكتوز تخفض البروتيوز- ببتون في الحليب خلال التعقيم الا ان وجود اللاكتوزله تأثير حافظ بينما الكلوكوز ليست له تأثير حافظ، غليان الحليب يعطي زيادة في البروتيوز- ببتون، اعادة الغليان لمدة 3-4 مرات يخفض البروتيوز- ببتون لان غليان محلول الكيزين لا يحرر بروتيوز- ببتون فالغليان الاولي يزيد محتوى البروتيوز- ببتون الا ان استمرار الغليان لعدة مرات يقلل من محتواه.

4. **اللاكتوفيرين والترانزفيرين Lactoferrin&Transferrin:** من بروتينات الحليب الثانوية الحاوية حديد، لذلك تعرف بالبروتينات الحمراء وهي توجد في حليب الاجناس المختلفة وهي ترتبط مع ذرتين من الحديد مع جزيئتين من البيكربونات وموقع ارتفاع الحديد متشابه الا انهما تختلفان في بعض الصفات الفيزيوكيمياوية مثل قابلية الثبات والشحنه الكهربائية والاحماض الامينية والكربوهيدرات وخارطة البتيد يحتوي اللاكتوفيرين من 6 –7% سكر متعدد مرتبط الى سلسله ببتيدية ومنفردة وذات وزن جزيئي 77000 ويوجد في حليب الابقار بمقدار 2 ملغم/مل ووظيفتها الاساسية هي ارتباط ونقل وانتقال الحديد الى الانسجة المختلفة من الجسم، الاس الهيدروجيني للاكتوفيرين هو من 3 – 4 بينما الترانزفيرين من 4-6 والوزن الجزيئي للترانزفيرين من 77000 – 93000، محتوى الحديد في حليب الام من0,3-0,5 ميكرومول/مل وتركيبة من الاحماض الامينية مشابه للبروتينات الاخرى

(جدول- 93) ويمكن فصلها من الحليب الكامل بطـــرق مختلفة ويمكن ملاحظة بعض صفات اللاكتوفيرين والترانسفيرين في حليب الابقار والانسان (الجدول - 94).

5. بروتينات غلاف حبيبة الدهن **Fat Globule membrane proteins**: اول من وجد حبيبات الدهن في الحليب هو وهي تعمل كغلاف لثبات المسحلب المحيط بحبيبات الدهن في الحليب وهي من مكونات غلاف حبيبة الدهن المكون من الفوسفولبيدات، الكلسيريدات الثلاثية مرتفعة درجة الانصهار والبروتينات والذي

جدول (93) تركيب الاحماض الامينية للاكتوفيرين وترانزفيرين في حليب الانسان والابقار.

حامض اميني	لاكتوفيرين ابقار ذات وزن جزيئي 80000	لاكتوفيرين ابقار ذات وزن جزيئي 86000	لاكتوفيرت انسان ذات وزن جزيئي 88000	لاكتوفيرين انسان ذات وزن جزيئي 95000	ترانزفيرين مصل دم انسان ذات وزن جزيئي 9000
كلايسين	50	48	66	72	51
الانين	66	64	72	95	59
سيرين	44	40	52	60	42
ثريونين	35	34	35	37	32
برولين	35	32	42	43	36
فالين	41	44	50	61	47
ايزوليوسين	14	16	66	96	15
ليوسين	64	62	28	-	60
فنيل الانين	30	26	37	36	28
تيروسين	28	20	28	9	26
تربتوفين	15	15	1	-	8
سستائيين	17	18	16	15	40
مثيونين	3	5	6	-	10
حامض اسبارتيك	68	64	81	92	82
حامض كلوتاميك	74	66	88	76	62
ارجنين	39	36	53	23	28
هستدين	11	10	14	16	19
لايسين	6	49	56	16	60

جدول (94) صفات اللاكتوفيرين وترانزفيرين

الصفة	لاكتوفيرين ابقار	ترانزفيرين ابقار	لاكتوفيرين انسان	ترانزفيرين انسان	لاكتوفيرين دم انسان
حامض سياليك %	0.30	-	0.84	-	1.4
هكسوز امين %	2.21	-	2.30	-	1.6
سكر سداسي %	4.54	-	4.00	-	2.4
نتروجين كلي %	14.84	-	14.84	-	15.4
الامتصاص	453-470	460	400-470	-	470
ذرة حديد \مول	2.00	-	2-6	-	2
حديد %	0.11	-	0.11-0.35	-	-
اس هيدروجيني	2	-	1.75-2.00	-	4-6
معامل ترسيب	5.0-5.65	5.0	4.30-4.70	-	6.1
وزن جزيئي	9000	-	88500	-	90000

تمتص على الحبيبات الدهنية، يقدر محتواها 50% من الغلاف و 1% من البروتين الكلي في الحليب ومن مكوناته الانزيات وهي مرتبطة مع غلاف حبيبة الدهن مع مكونات اخرى (جدول –95) وهي توجد بكميات قليلة جدا ويختلف محتوى النتروجين من 11-17% حيث تمتص على سطح غلاف حبيبة الدهن وتصنف بروتينات غلاف حبيبة الدهن الى بروتينات داخلية وبروتينات خارجية الذي تختلف في تركيب الاحماض الامينية (جدول – 96)، أحدهما سهل الذوبان في المحاليل السائلة او في كلوريد الصوديوم الذي يحتوي سكريات سداسية وهكسوز امين وحامض السياليك الذي تعرف البروتينات السكرية بينما الاخرى ذات لون احمر تسمى بالبروتينات الحمراء الذي تكون غير ذائبة في معظم المواد الكيمياوية، كلاهما تحتوي فسفور مع كمية قليلة من السستين والسستائيين من 2-5%، تتشابه اجزاء البروتين الذائب وغير الذائب في تركيب الاحماض الامينية (جدول-92) وهناك فروقات قليلة في الارجنين، الاسبارتيك، المثونين والفالين حيث تكون في البروتينات غير الذائبة اكثر من الذائبة (جدول –81) ومعظم البروتين غير الذائب يتحرر من الحبيبة بواسطة تبريد الحليب وترتبط البروتينات مع غلاف حبيبة الدهن (جدول-80) ومن الصعب دراسة

جدول (95) تركيب بروتين غلاف حبيبة الدهن.

المركب	بروتين كلي	بروتين ذائب	بروتين غير ذائب
انتاج غم \100 غم دهن	10.9-12.4	11.1 – 11.7	13.80
فسفور %	0.32-0.62	0.46-0.49	0.23-0.29
كبريت %	0.73-2.58	-	0.94
رماد %	4.8	4.0-7.2	2.10
نحاس ppm	20-135	130-135	8.20
حديد ppm	326-600	510	91.00
موليبدنم ppm	72	5	125.00
زنك ppm	20	17	22.00
منغنيز ppm	11	11	11.00
سكريات سداسية%	-	2.7-7.9	-
هكسوز امين %	-	1.1-3.9	-
حامض سياليك	-	2-4	-

بروتينـات غلاف حبيبة الدهن لانها توجد بكميات قليلة عند الفصل بسبب عدم امكانية فصلها وتنقيتها ومن ثم التعرف عليها ويختلف محتوى النتروجين من 11-17% حيث تمتص على سطح غلاف حبيبة الدهن وبدرجة الحرارة المنخفضة فإن جزء من الكلولبيولينات المانعة تمدص على حبيبة الدهنى الذي تقدر 0,5 غم لكل 100 غم حبيبة دهن وتصنف البروتينات لغلاف حبيبة الدهن الىمجموعتين رئيسية متساوية كميا الا انها تختلف في تركيب الاحماض الامينية، احدهما يذوب بسهوله في المحاليل السائلة او في كلوريد الصوديوم الذي يحتوي سكريات سداسية وهكسوز امين ثم حامض السياليك الذي تعرف كلايكوبروتين بينما الاخرى تملك لون احمر تسمى البروتينات الحمراء ، فصل غلاف حبيبة الدهن وعلاقة تلك البروتينات بالغلاف حيث تستعمل خليط الايثانول في الايثر البارد لتشقق معقد البروتين – الدهن لغلاف حبيبة الدهن حيث يحصل فصل نوعين من البروتين احدهما ذائب والاخر غير ذائب في0,02 مولار كلوريد الصوديوم ويمكن توضيح مخطط فصل غلاف حبيبة الدهن من الحليب.

جدول (96) تركيب الاحماض الامينية لبروتينات غلاف حبيبة الدهن في حليب الابقار.

حامض اميني	بروتين ذائب	بروتين غير ذائب	بروتين الغلاف	حامض اميني	بروتين ذائب	بروتين غير ذائب	بروتين الغلاف
الانين	2.35	3.82	3.17	مثيونين	1.41	2.96	2.14
ارجنين	5.48	8.22	6.01	سيرين	3.86	5.31	4.68
اسبارتيك	5.41	7.60	6.63	ثريونين	4.49	5.31	5.46
سستين	2.65	2.25	1.92	تربتوفين	2.43	1.88	1.61
كلوتاميك	7.83	10.79	11.43	تيروسين	4.64	4.40	4.50
كلايسين	2.34	3.88	3.38	فالين	3.60	6.70	5.23
هستدين	3.90	4.05	2.84	نتروجين	11.10	13.80	12.32
ايزو ليوسين	4.35	4.58	5.10	كبريت	0.70	0.96	1.14
ليوسين	6.65	8.20	8.43	فسفور	0.46	0.43	0.47
لايسين	7.73	8.60	7.53	رماد	7.06	2.08	3.22

6. **β2-microglobulins**: بروتين حليب ثانــوي يعرف lactollin تركيزة 6 ميكروغرام\مل في اللبأ وحوالي 4 ميكروغرام\مل في حليب الابقار ويتالف من 98 حامض اميني وذو وزن جزيئي 11800 ويحتوي مناطق ثابتـه من السلاسل الخفيفة والثقيله و100 ملغم\لتر في لبأ الانسان الـذي ينخفض الى 10-20 ملغم\لتر في الحليب الاعتيادي، يوجد بشكل حر في سوائل الجسم وعلى سطح الخلايا النووية وهو من مكونات النظام المناعي وتم فصل اللاكتولين lactollin من الكيزين المترسب بالحامض وهو يملك وزن جزيئي 43 000 دالتون ويوجد بشكل جزيئات رباعية مكونه من 98 حامض اميني مع وزن جزيئي 11636 دالتون وهو ينتج من الجزء لخلوي في الحليب بواسطة تحلل البروتين مائيا في العدة اللبنية.
7. **α-glycoproteins**: يوجد في حليب الابقار الذي يرتبط معها بنسبة عالية من الكربوهيدرات تصل نسبتها من 10-15% وتتكون من GalNAc,GlcNAc Gal , Man , fucose , NANA ويحتوي لبأ الانسان حوالي 200 ملغم\لتر والابقار حوالي 5.
8. **البيومين مصل الدم**: يحتوي حليب الابقار محتويات منخفضة من البيومين مصل الدم (0.1-0.4 gm \ l) الذي يشكل0,3-1% من النتروجين الكلي وهو يمثل50% من

البروتين في دم الابقار، مصدره الرئيسي في الحليب هو الدم وهو ذات وزن جزيئي 66 كيلو دالتون ويملك 582 حامض اميني وتحتوي الجزيئة 17 رابطة S – S ومجموعة سلفاهيدريل واحده فقط، كل تلك الروابط تتضمن السستائين الذي تكون قريبة نسبيا في السلسلة الببتيدية ويعتبر من المكونات الرئيسية لمصل الدم في الكبد الذي تدخل الى الحليب من خلال الخلايا الافرازية ويشكل1,2% من البروتين الكلي للحليب وذو وزن جزيئي66000 ويزداد محتواة في الحليب عند الاصابة بمرض التهاب الضرع بسبب دخوله الى الحليب عن طريق الترشيح وهو يملك العديد من الوظائف وهو ببتيد منفرد يتكون من 582 حامض اميني مع وزن جزيئي 66433 دالتون وذات تركيب بنائي اولي يملك 17 رابطة ثنائية الكبريتيد وليس له أي اهمية تكنولوجية.

9. **البروتينات المرتبطة بالمعادن metal–binding proteins**: يحتوي الحليب العديد من البروتينات المرتبطة مع المعادن وهي تلعب دوراً مهماً في التركيسب البنائي للبروتينات مثل الكالسيوم في تركيب الفا لاكتالبيومين والعديد من الانزيمات ذات الطبيعة الروتينية المعدنية مثل الزانثين اوكسيديز الذي يحتوي الحديد والموليبدنم والفوسفاتيز القلوي الذي يحتوي الزنك والمغنيسيوم واللاكتوبيروكسيديز الذي يحتوي الحديد والكاتاليز الذي يحتوي الحديد ووالكلوتاثايون بيروكسيديز الذي يحتوي السيلينيوم ومن اهم البروتينات المعدنية هو اللاكتوفيرين هو كلايكوبروتين مرتبط مع حديد غير هيمي وهو من اعضاء عائلة البروتينات المرتبطة مع الحديد والذي تتضمن ترانزفيرين و ovotransfirren (conalbumin) وهو غير متخصص في الحليب لانه يوجد في العديسد من السوائل في الجسم مثل اللعاب والدموع والعرق والحيامن، لاكتوفيرين الابقار مكون من 698 حامض اميني ويملك وزن جزيئي 77 كيلودالتون وثلاث اواصر ثنائية الكبريتيد وهو يرتبط مع ذرتين من الحديد\جزيئة ويملك العديد من الوظائف الحيوية منها تحسين التوفر الحيوي للحديد وذات تأثير قاتل للبكتريا بسبب حجز الحديد وجعلة غير متوفر لبكتريا الامعاء بالاضافة الى الوظيفة المانعة للاكسدة والبكتريا والفايروسات والالتهابات ويحتوي حليب الام مستوى مرتفع من اللاكتوفيرين مقارنة مع حليب الابقار ويحتوي حليب الابقار ترانزفيرين الذي يماثل ترانزفيرين المصل وهو ببتيد متعدد منفرد مع وزن جزيئي 75830 دالتون ويملك رابطة كلايكان ويرتبط الى جزيئتين من الحديد\مول فالكلايكوبروتينات المرتبطة مع الحديد هو ceruloplasmin والذي يعرف انزيم feroxidase(EC 1.16.3.1) وهو متماثل في العديد من الاجناس منها الماشية.

10. **Osteopontin**: كلايكوبروتين حامض مفسفر مكون من 26 حامض اميني مع وزن جزيئي 29283 ومولف من 27 فوسفوسيريم وجزيئة واحدة من الفوسفوثريونين ويملك ثلاث جزيئات من الثريونين المرتبطة مع الكلوكوز في الموقع O ويملك 50 موقع ارتباط للكالسيوم ويملك العديد من الوظائف منها الدور التماسكي واللاصق في الجروح وواضافة المعادن وامتصاصها من العظم وتثبيط نمو بلورات اوكزالات الكالسيوم الا ان دورها في الحليب غير واضح الا انه من الممكن ان يكون مهم في ارتباط الكالسيوم وهو يوجد بتركيز منخفض في الحليب وقابلية للارتباط مع الكالسيوم ضعيفة جدا

11. البروتينات المرتبطة بالفيتامين **Vitamin-binding proteins**: يحتوي الحليب بروتينات رابطة للفيتامينات A ,D ,folic acid ,riboflavin ,B12 وهي تحسن من امتصاص الفيتامينات من الامعاء او تعمل كعوامل مضادة للبكتريا بواسطة جعل الفيتامينات غير متوفرة للبكتريا ويختلف تركيز هذه البروتينات خلال الافراز الا انه يتأثر بالسلالة والتغذية ونشاطها يقل او يتحطم عند التسخين بدرجة حرارة اكثر من بسترة HTST ويعمل بيتا لاكتوكلوبيولين كحامل للريتينول ومعظم الفولات ومشتقاتها في حليب الابقار الخام مرتبط الى البروتين المرتبط مع الفولات والذي يوجد في مستوى 10 ملغم/لتر، بروتين حليب الابقار ذات سلسلة منفردة مكونه من 222 حامض اميني مع وزن جزيئي 25825 دالتون ويحتوي ثمانية روابط ثنائية الكبريت واثنان من الكربوهيدرات المرتبطة مع النتروجين في الحامض الاميني الاسبارتيك في الموقع 49 و 141 والذي تمثل 10% من كتلة الجزيئة والسكريات الاساسية هي N-acetylglucosamine,N-acetylgalactoamine، الفيوكوز، المانوز، الكالاكتوز وحامض السياليك، البروتين السكري يملك وزن جزيئي من 30000 دالتون والبروتين المرتبط بالفولات يرتبط الى جزيئة واحدة من الفولات لكل مول في اس هيدروجيني من 5,5 الى 8، الفولات يتحرر في الوسط الحامضي الا ان انه يعيد ارتباطه عند التعادل وهو يزداد عند حجزة وتوفرة الحيوي والبروتين المرتبط مع فيتامين D موجود في البلازما وهو بروتين سكري ذو وزن جزيئي 52000 دالتون وهو يملك نظام بنائي يضاهي BSA وهو يرتبط مع الاحماض الدهنية طويلة السلسلة ويوجد في الحليب للاجناس المختلفة بتركيز2% من مستوى في مصل الدم وتركيزه مرتفع في لبأ الابقار والمراحل المبكرة من الحلب اكثر من الحليب الطبيعي ويشتق البروتين من المصل، هناك ثلاث بروتينات لازمة لتناول فيتامين B12 في اللبائن ويرتبط Gastric intrinsic factor, GIF مع

الفيتـــــامين الحر المحرر من الغذاء عند الهضم ومعقد GIF–B12 يدخل الخلايا المخاطية بواسطة اليـــــات خاصة مما يسبب ذلك انتقال الفيتامين الى البروتينات الاخرى ومعقد transcobalamin(TC)-cobalamin وTC غير المشبع يحصل تحريـــرة الى البلازمـــا مـــع معقـــد البروتين المـــرتبط مـــع الســـيانوكوبالامين haptocorrin,HC وهو يساعد على ارتباط وازالتـــه من الدورة الدموية مما يتداخل مع وظيفة الكوبالامين وHC معروف في الحليب للعديد من الاجناس المختلفة كالانسان والفار والخنزير والارنب وهو يوجد بصورة رئيسية بشكل غيـــر مشبع ووظيفته الارتباط مع السيانوكوبالامين المتحرر من الغذاء لتسهيل امتصاصه ومنع امتصاص البكتريا وهو يحمي الرضيع من البكتريا المرضية الذي تحتاج الى الكوبالامين والبروتين المرتبط مع سيانوكوبالامين موجود في حليب الابقار هو TC والذي ينفصل الى شكلين هما بروتين منخفض الوزن الجزيئي 43000 دالتون وشكل متجمع ذو وزن جزيئي 28000 دالتون والذي تتفكك عند المعاملة مع اليوريا، البروتين المرتبط مع الرايبوفلافين RtBP ذو وزن جزيئي 38000 دالتون الذي ينقى جزئيا من حليب الابقار الخام ومعقدRtBP – الرايبوفلافين ذات صفات مضادة للاكسدة ويشبة البروتينات المعزولة من افين البيضRtBP في الحليب مشتق من المصل.

12. **angiogenins**: وهو يحفز نمو الاوعية الدموية الجديدة مثلangiogenesis وهي تملك تسلسل متماثل مع عدد من Rnase A وهو عائلة من البروتينات ويملك نشاط تحلل الاحماض النووية وهو عملية حيوية معقدة وهو واحد فقط من الخطوات الكيموحيوية الاساسية والذي تؤدي الى تكوين الاوعية الدموية الجديدة وهناك نوعين هما angiogenin-1، angiogenin-2 الذي تكون متماثلة في حليب الابقار ومصل الدم لانهما تحفز نمو الاوعية الدموية الجديدة في اغشية الدجاج angiogenin-1 الابقار بروتين غير كبرهيدراتي اساسي يحتوي 125 حامض اميني وثلاث اواصر ثنائية الببتيد ووزن جزيئي 14577 دالتون ويملك 64% من تسلسل متماثل مع بروتين الانسان و34% يماثل Rnase A بينما angiogenin-2 يكون سلسلة ببتيدية متعددة منفردة مكونه من 123 حامض اميني مع ثلاث اواصر ثنائية الكبريتيد ووزن جزيئي 14522 دالتون وهو يختلف عن angiogenin-1 لانه يملك سكر مرتبط الى النتروجين وهو الاسبارتيك في الموقع 33 ويؤثر السكر على وظيفة angiogenin-2 وتسلسل الاحماض الامينية في angiogenin-2 البقري هو 57% مماثل مع angiogenin-1 البقري وهو اقل نشاط للانزيم Rnase من angiogenin-1 وظيفتها ممكن ان تكون جزء من نظام الاصلاح لحماية اما الغدة

اللبنية او الامعاء للرضيع او جزء من نظام الدفاع للمضيف بسبب ارتفاع نشاط tRnase.

13. **Kininogen**: هناك شكلين منه تماثل حليب الابقار وذات وزن جزيئي مرتفع اكثر من 68000 دالتون ووزن جزيئي منخفض من 16000 –17000 دالتون وهو ببتيد فعال حيويا يحتوي احماض امينية متحررة من وزن جزيئي مرتفع بواسطة فعل انزيم Kallikrein الذي يمكن الكشف عنه في الغدد اللبنية ويفرز الى الحليب مما يمكن فصله منها واشكاله في الحليب تختلف عن ماموجود في بلازما الابقار وهذا البروتين في البلازما يثبط انزيمات thiol proteases ويملك دور مهم في تخثر الدم وله العديد من الوظائف هي التاثير على تقلص العضلات الناعمة ويحفز ارتفاع ضغط الدم وهو يوجد في diuresis & natriuresis، الاهمية الحيوية للمركبات bradykinin, kininogen في الحليب غير معروفة واجزاء kininogen في حليب الابقار تلعب دوراً مهماً في تكوين العظام.

14. **Glycoproteins**: العديد من البروتينات الثانوية الذي شرحت سابقا هي كلايكوبروتينات والذي يوجد العديد منها في الحليب واللبأ بعض البروتينات السكرية يعود الى عائلة المركبات لها العلاقة مع بعضها ويسمى البروتين السكري الحامضي M-1 ذو الوزن الجزيئي 10000 دالتون وهو يحتوي كالاكتوز، كلوكوزامين، كالاكتوزامين، حامض السياليك وبعض السكريات الاخرى، بعضها يحفز نمو بكتريا بيفيدس واحد من M-1 في اللبأ ولا يوجد في الحليب هو α1- orosomucoid acid glycoprotein) وهي أحد افراد عائلة lipocalin وهو يملك وزن جزيئي 40000 دالتون ويحتوي خمسة مجاميع كلايكان مرتبطة الى النتروجين ويزداد تركيزة في الدم خلال الامراض الالتهابية والحمل، واحد من البروتينات السكرية مرتفعة الوزن الجزيئي في حليب الابقار هو prosaposin وهو عامل neurotrophic الذي يلعب دوراً مهماً في تطور واصلاح وادامة الجهاز العصبي وهو مولد saposin A,B,C &D وهي بروتينات محفزة للسفنجولبيدات الا انه لايوجد في الحليب، Prosaposin الذي يوجد في الشرش كجزيئة احادية ذو 66000 دالتون، تسلسل الحامض الاميني مكون من 525 حامض اميني مع وزن جزيئي 58051 دالتون، النشاط الحيوي لمركب saposin C المتحرر بواسطة الهضم مهم لنمو وتطور الشباب.

15. **Growth factors**: يتضمن epidermal growth factor ,insulin insulin –like growth factors 1 & 2 وهناك ثلاثة من عوامل النمو في حليب الانسان هي α1 ، α2، β اثنان مشتقة من الغدة اللبنية هما 2 & 1

وعوامل نمو colony stimulate factor nerve growth factor, و bombasin مشتقة من الصفيحات الذي توجد في الحليب وغير معلوم فيما اذا كانت تلك العوامل تلعب دوراً في تطور الرضيع او في تطور ووظيفة الغدة اللبنية او كلاهما.

16. Indigenous milk enzymes: يحتوي الحليب حوالي 60 انزيما طبيعيا والذي تكون ثانوية الا انها جزء مهم جدا من بروتينات الحليب والانزيمات الطبيعية الاساسية في الحليب تم عزلها من قبل العديد من الباحثين وتتولد الانزيمات من الخلايا الافرازية او الدم او تدخل الحليب كنتيجة اليات الذي بواسطتها مكونات الحليب وخاصة حبيبات دهن الحليب تنتج من الخلايا اللبنية ما عدا اللايبيز المنشط بواسطة املاح الصفراء في حليب الام وبعض الاجناس الاخرى وهذه الانزيمات لا تملك وظيفة مباشرة في الحليب والعديد من هذه الانزيمات يتركز في مواد غلاف حبيبة الدهن ويتولد في اغشية كولجي في الخلايا أو خلايا السايتوبلازم، بعض الانزيمات مثل البلازمين ولايبيز البروتينات الدهنية مرتبطة مع حبيبات الكيزين والعديد منها موجود في مصل الحليب او مشتق من مواد غلاف حبيبة الدهن وهي الذي تحدد من عمر الحليب وتكون الانزيمات الطبيعية مهمة للاسباب التالية:

أ) تكنولوجية

1. البلازمين يسبب تحلل البروتين مائيا في الحليب وبعض منتجات الالبان وهو مسؤول عن تكوين الهلام في الحليب المعقم بطريقة UHT ويعزى الى تحلل البروتين مائيا في الجبن خلال الانضاج وخاصة في الانواع الذي تطبخ بدرجة حرارة عالية والذي فيها الخثرة تتم دنترتها كليا او جزئيا مثل الامينتال والبارميزان والموزاريلا.
2. انزيم لايبيز البروتينات الدهنية يسبب تزنخ تحللي في الحليب والزبد ويعزى الى انضاج جبن الحليب الخام.
3. الفوسفاتيز القاعدي يسبب ازالة الفسفرة من الكيزين ويحور صفاته الوظيفية ويعزى الى انضاج الجبن.
4. انزيم الزانثين اوكسيديز مولد للاكسدة ويسبب تزنخ تاكسدي في الحليب ويختزل النترات الى نتريت والذي تمنع نمو الكلوستريديا clostridia في الجبن.
5. انزيم اللاكتوبيروكسيديز فعال جدا كعامل مضاد او قاتل للبكتريا بوجود مستوى منخفض من بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات.

ب) **دليل نوعية الحليب:** دليل كفاءة البسترة للحليب بطريقة HTST هو عدم تنشيط الفوسفاتيز القلوي فان البسترة المثالية تثبط او توقف نشاط انزيم -γ glutamyltranspeptidase او اللاكتوبيروكسيديز وتركيز او نشاط العديد من الانزيمات في الحليب يزداد خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع مما تستعمل لدليل للاصابة مثل الكاتاليز، الفوسفاتيز القلوي وN-acetyl glucosaminidase وهذه الزيادة تنعكس على هدم الانسجة اللبنية خلال الالتهاب وزيادة في عدد كريات الدم البيضاء او الخلايا الجسمية في الحليب.

ج) **الصفة المضادة للبكتريا:** يحتوي الحليب العديد من العوامل المضادة للبكتريا ومنها الانزيمات مثل اللايزوزيم واللاكتوبيروكسيديز وهناك تباين في نشاط الانزيمات في الحليب مثل البلازمين، لايبيز البروتينات الدهنية، الزانثين اوكسيديز و superoxide dismutase ويزداد نشاط معظم الانزيمات خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع ومع تقدم مرحلة الحلب فالشد التغذوي والفسيولوجي تسبب زيادة في نشاط انزيم لايبيز البروتينات الدهنية في الحليب وتسبب الانزيمات الطبيعية في الحليب تغيرات في لبيدات وبروتينات الحليب ونوعية منتجات الالبان، بعض الانزيمات غير فعالة بواسطة بسترة HTST الا ان معظمها ثابته واكثرها موجود بتركيز منخفض وهي تسبب تغير خلال فترة الخزن الطويل ونشاط البلازمين في الحليب يزداد بالبسترة بسبب عدم نشاط المثبطات الطبيعية في الحليب ونشاط بعض الانزيمات الطبيعية قوي في الحليب فمثلا الكلسيريدات الثلاثية في الحليب محمية من انزيم لايبيز البروتينات الدهنية والمرتبط بصورة رئيسية مع حبيبات الكيزين بواسطة غلاف حبيبة دهن الحليب الذي يتلف بواسطة التحريك وتكوين الرغوة ويحدث تحلل الدهن مائيا ويحدث نشاط البلازمين في الحليب الا انه منخفض نسبيا لان معظم 80% من النشاط يحدث بشكل plaminogen والذي يثبط نشاطة بواسطة مثبطات طبيعية موجودة في الحليب ومثبطات البلازمين موجودة في الحليب وكل من تلك المثبطات موجودة في المصل بينما البلازمين والبلازمينوجين ومحفزات البلازمينوجين مرتبطة مع حبيبات الكيزين.

17. **الببتيدات الفعالة حيويا:** واحد من اهم التطورات في كيمياء بروتينات الحليب هي اكتشاف وجود مركبات تملك فعاليات حيوية وفسيولوجية ثم تحلل للبروتينات مائيا ومن تلك المركبات الفعالة حيويا هي الفوسفوببتيدات و angiotensin المحولة للببتيدات المثبطة للانزيمات والصفائح platelet المحورة للببتيدات، opiate

peptides والببتيدات المناعية ويتضمن تخثر الحليب بالمنفحة تحلل مائي معين لاصرة الفنيل الانين في الموقع 105 والمثيونين في الموقع 106 للبروتين المثبت للحبيبة وهو كابا كيزين، جزء الطرف الكربوكسيلي من كابا كيزين بين الموقع 106 الى 169 يعرف caseinoglycomacropeptide,caseinomacropeptide, glycomacropeptide,GMP ,CMP الذي تنتقل الى الشرش بينما جزء الطرف النتروجيني وهو بارا كابا كيزين او k-casein f1-105 يبقى في خثرة الجبن والجزء GMP يمثل 30% من كابا كيزين أي حوالي 4% من الكيزين الكلي و 15 – 20 % من النتروجين الكلي في شرش الجبن وكميات كبيرة من CMP متوفر من الشرش ويملك CMP العديد من الصفات الحيوية هي خالي من الاحماض الامينية العطرية مما يكون مناسب لتغذية الافراد الذين يعانوت من phenylketouria وخالي من الاحماض الامينية مثل Cys,His,Try,Tyr,Phe ويثبط ارتباط سم الكوليرا وبكتريا القولون enterotoxin ويثبط التصاق البكتريا والفيروسات ويخفض الافرازات المعدية ويحفز نمو بكتريا بيفيدس ويتحكم في استجابة الجهاز المناعي وتكون الببتيدات المشتقة من CMP بواسطة التحلل المائي للبروتين مهمة بسبب كونها antithrombotic وهي k-casein f106-116 وخاصة 113-116 وكذلك وتحفيز نشاط ونمو بكتريا L.lactis .

18. **البروتينات ذات العلاقة بالنوعية:** لصفات ووظائف البروتينات تاثيرات على النوعية للحليب ومنتجاته ومن منتجات الالبان الغنية بالبروتينات هي المشروبات اللبنية المبسترة والمعقمة، الجبن المنتج بالمنفحة او الحامض والحليب المجفف والحليب المركز المعقم ومنتجات بروتين الحليب الوظيفية مثل الكيزين، الكيزينات، مركزات بروتين الشرش، مستخلصات بروتين الشرش، منتجات الالبان المتخمرة، الايس كريم واغذية الاطفال وتعتمد اهمية البروتينات الوظيفية على قابلية التخثر بالمنفحة وقابلية التخثر بالحامض وقابلية الثبات الحراري، تكوين الهلام الحراري، الشد السطحي وارتباط الماء.

تحضير بروتينات الحليب

يستعمل الحليب الفرز في تحضير الكيزين وبروتينات الشرش ومن طرق تحضير بروتينات الحليب هي:

أولا: الترسيب الحامضي أو التعادل الكهربائي: تحميض الحليب الى اس هيدروجيني 4,6 يحفز تخثر الكيزين بسبب التجمع الذي يحدث بكل درجات الحرارة الا ان تحت درجة حرارة 6م تحصل تجمعات دقيقة جدا مما تبقى في المعلق الذي يمكن ترسيبها بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة بينما بدرجة حرارة عالية من 30 – 40 م فأن تلك التجمعات تكون خشنه ويحصل ترسيبها بسرعة من المحلول وبدرجة حرارة حوالي 50م فأنه من الصعب تداول الكيزين، مختبريا يستعمل حامض الهيدروكلوريك للتحميض او حامض الخليك او اللاكتيك الذي تستعمل بدرجة اقل بينما صناعيا يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك او حامض الكبريتيك الا ان الشرش الناتج لا يكون مناسب لتغذية الحيوانات كما يمكن استعمال حامض اللاكتيك وخاصة في الجبن النيوزلندي وهو الاساس في صناعة الكيزين، فوسفات الكالسيوم الغروية غير العضوية مع الكيزين في الحليب الاعتيادي يذاب عند تحميض الحليب الى اس هيدروجيني، وعند الوقت الكافي فان كيزين نقطة التعادل خالي من فوسفات الكالسيوم.وفي المختبر فأن افضل نتيجة يحصل عليها بواسطة تحميض الحليب الفرز الى اس هيدروجيني 4,6 بدرجة 2م، الحجز لمدة 30 دقيقة ومن ثم التدفئة الى درجة من 30 الى 35م فالجزيئات الدقيقة المتكونه بدرجة 2م لتسمح لاذابة فوسفات الكالسيوم الغروية ويستعمل 1ع من حامض الهيدروكلوريك لأن الحامض المركز يسبب تخثر موقعي، انتاج الحامض بواسطة المزارع البكتيرية يكون بطيئا مما يسمح ذلك لاذابة فوسفات الكالسيوم الغروية ويمكن استعادة الكيزين بواسطة الترشيح او الطرد المركزي واعادة غسلة بالماء لتكوين كيزين خالي من اللاكتوز والاملاح.ازالة اللاكتوز اساسي حيث ان كميات قليلة من اللاكتوز متداخلة مع الكيزين عند التسخين عن طريق تفاعلات ميلارد.

ثانيا: الطرد المركزي: تحصل تجمعات او حبيبات كبيرة للكيزينات ومعظم الكيزين 90– 95% في الحليب يترسب بواسطة الطرد المركزي بسرعة 100000 g لمدة ساعة ويحصل اكثر ترسيب كامل بدرجة حرارة من 30 – 37 م مقارنة مع درجة حرارة منخفضة 2م والذي فيها بعض مكونات الكيزين تتفكك من الحبيبات والغير مترسبة، الكيزين المحضر بواسطة الطرد المركزي يحتوي على فوسفات الكالسيوم الغروي والذي يمكن اعادة انتشارة كحبيبات مع صفات مشابة الى الحبيبات الاصلية.

ثالثا: الطرد المركزي للحليب المدعم بالكالسيوم: اضافة كلوريد الكالسيوم بمعدل 0.2 مولاري يسبب تجمع الكيزين الذي يمكن نزعة بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة وعند اضافة الكالسيوم بدرجة 90م فأن الكيزين يكون تجمعات خشنه الذي تترسب بسرعة

واساس الترسيب يستعمل في الانتاج التجاري لبعض الكيزينات الشتركة الذي فيها بروتينات لشرش المدنترة عند التسخين للحليب بدرجة 90 م لمدة 10 دقيقة فالترسيب المشترك مع الكيزين وبعض المنتجات تملك محتوى مرتفع جدا من الرماد.

رابعا: salting-out: يمكن ترسيب الكيزين من المحلول بواسطة العديد من الاملاح واضافة كبريتات الامونيوم الى الحليب بتركيز 260 غم/لتر يسبب ترسيب كامل للكيزين مع بعض بروتينات الشرش كالكلوبيولينات المناعية، تشبع الحليب مع كلوريد الصوديوم بدرجة 37م يسبب ترسيب الكيزين والكلوبيولينات المناعية بينما بروتينات الشرش تبقى ذائبة وهذه الصفة هي اساس الاختبار التجاري المستعمل للتصنيف الحراري للحليب المجفف والذي يحتوي مستويات متغيره من بروتينات الشرش المدنترة.

خامسا: الترشيح الفائق Ultrafiltration: تبقى حبيبات الكيزين بواسطة المرشحات الدقيقة جدا ويستعمل الترشيح ذات المسامات الكبيرة لتنقية وتركيز الكيزين على نطاق مختبري واغشية الترشيح الفائق يعيق الكيزينات وبروتينات الشرش بينما اللاكتوز والاملاح الذائبة تنفذ من خلالها ويمكن انتاج بروتينات الحليب الكلية بهذه الطريقة حيث تنفذ حبيبات الكيزين من خلال الاغشسة المستعملة في الترشيح الدقيق microfiltration (حجم المسامات من 0,05 – 1 ميكروميتر) ويمكن حجز البكتريا بواسطة الاغشية مع المسامات الذي تكون اقل من 0,5 ميكروميتر وتزيل هذه الطريقة اكثر من 99,9% من البكتريا في الحليب بدون معاملة حرارية، ويستعمل الترشيح الدقيق في معامل الالبان على نطاق واسع، صناعيا فإن بروتينات الشرش المحضرة بواسطة الترشيح الفائق او diafiltration للشرش لازالة اللاكتوز والاملاح يليها تجفيف بالرذاذ ويطلق على المنتوج مركزات بروتين الشرش الذي يحتوي 30 – 80% بروتين.

سادسا: الترشيح الهلامي gel filtration يتم الترشيح من خلال دكسترانات مثل sephadex مما يسهل ذلك من فصل الكيزينات وبروتينات الشرش بالترشيح الهلامي الا ان تلك الطريقة غير اقتصادية في المجال الصناعي.

سابعا: الترسيب بالايثانول: يمكن ترسيب الكيزينات من الحليب بواسطة 40% ايثانول بينما تبقى بروتينات الشرش ذائبة يمكن استعمال تركيز منخفض من الايثانول في اس هيدروجيني منخفض.

ثامنا: الترسيب المجمد cryoprecipitation: يفقد الكيزين الحبيبي قابلية ثباته مما يترسب بواسطة انجماد الحليب او الحليب المركز بدرجة −10 م فأن الكيزين المحضر بهذه الطريقة يملك صفات مثالية الا انها لاتكون طريقة تجارية.

تاسعا: تخثر المنفحة: يمكن تخثر واستعادة الكيزين بشكل كيزين منفحة بواسطة معاملة الحليب مع بروتينيزات منتخبة، احد الكيزينات مثل كابا كيزين يتحلل خلال التنفيح وتختلف كيزينات المنفحة عن كيزين الحامض ويحتوي كيزين المنفحة فوسفات الكالسيوم الغروية للحليب غير الذائبة في الماء في اس هيدروجيني 7 والذي يمكن اذابتها باضافة عوامل ازالة الكالسيوم مثل السترات والفوسفات المتعددة.

عاشرا: الطرق الاخرى لتحضير بروتينات الشرش: مستحضرات بروتينات الشرش المنقاة هي معزولات بروتين الشرش isolates الذي تحتوي من 90 -95% بروتين يمكن تحضيرها صناعيا من الشرش بواسطة كروماتوكرافيا التبادل الايوني، بروتينات الشرش المدنترة أي غير الذائبة الذي يطلق عليها لاكتالبيومين المحضر بواسطة تسخين الشرش الى 95 م لمدة 10 – 20 دقيقة في اس هيدروجيني 6، يمكن استرجاع بروتينات الشرش المدنترة بالطرد المركزي ويمكن ترسيب بروتينات الشرش باستعمال كلوريد الحديديك او الفوسفات المتعددة.

وهي تملك صفات وظيفية مرغوبة لبعض التطبيقات الغذائية في انتاج مضاهيات الجبن:

أولا: تحضير الكيزين: هناك طريقتين اساسية لانتاج الكيزين على نطاق تجاري وهناك عدد من المصادر حول هذا الموضوع وينتج الكيزين الحامض من الحليب الفرز بواسطة التحميض المباشر باستعمال حامض الهيدروكلوريك او بواسطة التخمر مع مزرعة بكتيرية من Lactococcus الى اس هيدروجيني 4,6 ثم طبخ الخثرة/الشرش الى درجه اكثر من 50م ثم الفصل وغسل الخثرة بالماء ثم ازالة الماء بالكبس ثم التجفيف والطحن والكيزين الحامض لايذوب في الماء الا انه يمكن تكوين الكيزينات الذائبة بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم او الكالسيوم او الامونيا لانتاج كيزينات الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم او الامونيوم ويمكن تجفيف الكيزينات بالرذاذ والذي تكون محاليل لزجة جدا وتحتوي محاليلها حوالي20% كيزين فالتركيز المنخفض يزيد من تكاليف التجفيف مما يؤدي الى انتاج مسحوق منخفض الكثافة حيث تكون كيزينات الكالسيوم تجمعات غروية او التحميض المباشر مع حامض الهيدروكلوريك او انتاج حامض اللاكتيك بواسطة بادي بكتريا

متوسطة الحرارة لانتاج كيزين حامضي وفي طريقة اخرى فان جزء من الحليب يحمض الى اس هيدروجيني من 2 -10م بواسطة المعاملة مع مبادل ايوني حامض قوي ثم الخلط مع حليب غير محمض مما يجعل الخليط ذو اس هيدروجيني 4,6 مما يسبب ذلك زيادة الانتاج الى 3,5% بسبب ترسيب بعض البروتيوز ببتون والشرش الناتج يملك محتوى مرتفع من الاملاح مقارنة مع الاعتيادي مما يكون مناسب لعمليات التصنيع-ازالة الحامض القوي يقلل من مخاطر التاكل بواسطة ايون الكلوريد وينتج كيزين المنفحة من الحليب الفرز بواسطة المعاملة مع بعض الانزيات المحللة للبروتين مثل اللمنفحة وتخثر الحليب بواسطة المتنفحة ينتج كيزين غير ذائب في الماء او القلوي ولا يذوب بواسطة المعاملة مع الفوسفات المتعددة ومعظم كيزين المنفحة يستعمل في صناعة مضاهيات الجبن ويحصل ترسيب كل الكيزين في عينة الحليب بواسطة اضافة كمية كافية من الحامض الى الحليب لجعل الاس الهيدروجيني للحليب قريب من4,6 الذي يؤدي الى هدم وتحطيم معقد الكيزينات حيث يضاف حامض الخليك وخلات الصوديوم الى الحليب لزيادة سرعة الترسيب لان حامض الخليك يضاف ليعطي قيمة اس هيدروجيني على الجانب الحامضي من نقطة التعادل الكهربائي ثم اضافة خلات الصوديوم لجعل الاس الهيدروجيني قريبة من نقطة التعادل الكهربائي ويحصل الترسيب باضافة 80 مل من الماء المقطر الى10 مل من الحليب الفرز بدرجة 40 م ومن ثم 1 مل من 30% حامض الخليك وبعد10 دقيقة او يضاف 1 مل من 1ع خلات الصوديوم ويمكن تحضير الكيزين بطرق مختلفة من الحليب الفرز (جدول- 97)، الكيزينات الناتجة لا تكون عالية النقاوة حيث تختلف في درجة ازالة المواد الصلبة اعتمادا على الرطوبة، طريقة الفصل، كثافة الرماد، الاس الهيدروجيني والايونات المعاكسة.

جدول (97) طرق تحضير الكيزين.

	كيزين حامضي	كيزين الصوديوم	كيزين منفحة
طريقة التحضير	تحميض	حامض + قلوي	تنفيح
المصدر	حليب فرز	حليب فرز	حليب فرز
% بروتين	83.0-95.0	81.0-88.0	79.0-83.0
% كربوهيدرات	0.1-1.0	0.1-0.5	0.1
% رماد	2.3-3.0	4.5	2.0
% دهن	2.0	2.0	1.0

انواع طرق تحضير الكيزين هي:

أ) **طرق تحضير الكيزين لاغراض البحث:** يحضر الكيزين النقي الذي فيه الحليب الفرز يخفف 4 مرات من حجمة بالماء ثم ترسيب الكيزين باضافة حامض الخليك المخفف ثم يعاد ذوبانه في ماء حاوي كمية قليلة من القلوي لذوبانه ثم يرشح المحلول لازالة المواد غير الذائبة ثم غسل الكيزين المترسب مع حامض الخليك بالماء ويجب ان لا يعرض الى تركيز عالي من ايون الهيدروكسيل او الهيدروجين بسبب التحلل المائي تحت تلك الظروف ثم يشبع بالايثانول المطلق الذي يزال بواسطة التفريغ ومن ثم يعامل الكيزين مع ايثر بترولي لا مائي ثم ازالة الايثر وبعد ذلك يجفف اما تحت ضغط مختزل بوجود حامض الكبريتيك وضغط جوي بوجود كلوريد الكالسيوم، الطريقة الاولى تعطي كيزين من الصعب ترطيبه بالماء والطريقة الثانية تعطي كيزين يحتوي كميات قليلة من الماء الذي يمكن ترطيبه بسهوله كما يمكن ترسيب الكيزين في اس هيدروجيني4,8 بواسطة اضافة حامض الهيدروكلوريك الى الحليب الفرز ومن ثم غسل الراسب بالماء، الايثانول، الايثر او بطريقة اخرى الذي فيها يضاف الى الحليب الخام قلوي كمادة حافظة بعد الحلب ومن ثم يبرد حالا الى درجة 2م للحصول على كيزين أو فرز الحليب ويرسب الكيزين في اس هيدروجيني 4,6 بواسطة 0,1ع من حامض الهيدروكلوريك ثم يغسل بالماء المثلج ويذاب في هيدروكسيد الصوديوم الى اس هيدروجيني6,5 ثم يستخلص مع الايثر ويجفف ويرسب الكيزين مع0,01ع من حامض الهيدروكلوريك واخيرا يغسل بالماء المقطر ويجفف بالايثانول والايثر الذي يحتوي0,86% فسفور او يمكن الحصول على كيزين خالي من الاملاح والفيتامينات بواسطة اضافةSO_2 الى الحليب الفرز وحجز الحليب بدرجة 36 م ثم ترسيب في اس هيدروجيني من4,5-4,6 ثم نزع الكيزين المترسب بواسطة الترشيح والغسل بالماء في اس هيدروجيني من4,5--4,6 ويعاد الذوبان بواسطة التحريك في معلق ماء ويغسل بالماء ويخفف بواسطة استعمال مذيب لا مائي.

ب) **تحضير الكيزين للاغراض الصناعية:** هناك عدة طرق لتطوير صناعة الكيزين الكلي وتحويله الى مكوناته الاساسية ومعظم هذه الطرق تكون مناسبة فقط للاغراض المختبرية وطرق التقسيم الكيمياوي الذي تعطي اجزاء غير نقية وتحتاج الى تنقية بواسطة الطرق الكروماتوكرافيا للتبادل الايوني وتعطي طرق التقسيم فصل جيد ويمكن استعمال تراكيز عالية من اليوريا لفصل الفا وبيتا وكابا كيزين الذي يمكن فصلها من الحليب بواسطة SDS.

طرق فصل الكيزينات

1) **التخثر بالمنفحة Rennet coagulation**: يمكن تخثر الحليب بالمنفحة ومعاملة كيزين المنفحة بواسطة معاملة الحليب مع انزيمات البروتينيزات منتخبة ومن هذه الكيزينات هو كابا- كيزين الذي يتحلل خلال التنفيح وتختلف صفات كيزين المنفحة عن كيزين الحامض ويحتوي كيزين المنفحة فوسفات الكالسيوم الغروية في الحليب يكون غير ذائب في الماء في اس هيدروجيني 7 الا انه يكون ذائب في حاله وجود عوامل مساعدة مثل الفوسفات والسترات الذي تملك صفات وظيفية مرغوبة ويستعمل الكيزين المترسب بالمنفحة لاغراض تحضير كيزين لصناعة البلاستيك لانه يعطي كيزين ذو صفات مناسبة لتلك الصناعة ففي طريقة المنفحة الذي فيها الحليب الفرز الطازج منخفض الدهن تتم تدفئة الكيزين الى درجة 35-36 م ويخثر باضافة 4 اونس مستخلص المنفحة لكل 100 غالون حليب حيث يحصل تخثر كامل خلال 15-20 دقيقة بعد ذلك تقطع الخثرة وتسخن تدريجيا الى درجة من 55-65 م ثم تترك لمدة 10 دقيقة بدون تحريك بعد ذلك بصرف الشرش وتغسل الخثرة عدة مرات بالماء بدرجة 216-32م ويكبس لمدة ساعة ومن ثم يجفف بشكل طبقة رقيقة بدرجة 43-46م فالتجفيف السريع بدرجة حرارة منخفضة يكون اساسي للمحافظة على اللون الابيض.

2) **الترسيب بالحامض**: يحضر الكيزين التجاري بواسطة الترسيب الحامضي حيث يستعمل لانتاج كيزين للاغراض التجارية ففي طريقة التحميض فأنه يمكن ان يحصل تحميض ذاتي للحليب الذي فيه الحامض يتكون في الحليب الفرز بواسطة تخمر بكتيري لسكر اللاكتوز الى حامض اللاكتيك او النوع الذي فيه يضاف الحامض الى الحليب بكمية كافية لترسيب الكيزين وهناك عدة تحويرات تعتمد على الحامض ودرجة الحرارة المستعملة والاجهزة الميكانيكية وهناك طرق عديدة تستعمل ترسيب مستمر، غسل، تجفيف حيث تعطي منتوج منتظم في التركيب الكيمياوي ويتم تحميض الحليب الى اس هيدروجيني 4,6 حيث يحدث التخثر بدرجات حرارية مختلفة بدرجة حرارة اقل من 6م مما يتكون تجمع دقيق جدا ويبقى في المعلق ويمكن الترسيب بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة وبدرجة حرارة عالية من 30-40م تتكون الخثرة الخشنه وتترسب بسرعة من المحلول وبدرجة حرارة اكثر من 50 م من الصعب تداول الكيزين ولانتاج كيزين مختبري يستعمل حامض الهيدروكلوريك في التحميض فأن استعمال حامض الخليك او حامض الكبريتيك ويمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك

فالشرش الناتج من صناعة الكيزين الحامضي لا يصلح للاغراض الاستهلاكية الحيوانية وعند التحميض للحليب يحصل ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية غير العضوية المرتبطة مع الكيزين في الحليب الاعتيادي، فأن الكيزين الناتج يكون خالي من فوسفات الكالسيوم وافضل نتيجة يحصل عليها بواسطة تحميض الحليب الفرز في اس هيدروجيني 4,6 وبدرجة 2م والحجز لمدة 20 دقيقة –30 دقيقة ويحصل ترسيب بطيء بدرجة 2م يسمح لذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية.

3) **كيزين الطرد المركزي عالي السرعة:** يمكن ترسيب حبيبات الكيزين بواسطة الطرد المركزي الى اكثر من 100000ج لمدة ساعة مما يسبب ذلك ترسيب معظم الكيزين90-95% الموجود في الحليب وافضل ترسيب يحدث بدرجة 30-37م افضل من 2م حيث يحصل تفكك بعض مكونات الكيزين من الحبيبات مما تصبح غير مترسبة، الكيزين المحمض بالطرد المركزي يحتوي المستوى الاصلي من فوسفات الكالسيوم الغروية الذي يمكن اعادة انتشارها بشكل حبيبات مع صفات مشابه للكيزين الاصلي بينما يحصل ترسيب كل الكيزينات في الحليب الفرز الحاوي 3 – 17% بروتين بواسطة الطرد المركزي اكثر من 75000ج لمدة ساعة واحدة بدرجة 50م.

4) **الطرد المركزي للحليب المدعم بالكالسيوم:** اضافة كلوريد الكالسيوم الى0,2 مولار يسبب تجمع الكيزين الذي يمكن فصله بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة، فاذا اضيف كلوريد الكالسيوم بدرجة 9م، فأن الكيزين يكون تجمعات الذي يحصل ترسيبها بسرعة ويستعمل الراسب في الانتاج التجاري لبعض الكيزينات المشاركة مع بروتينات الشرش ويكون الكيزين مرتفع في محتوى الرماد.

5) **طريقة Salting out:** يمكن ترسيب الكيزين من المحلول بواسطة أي من الاملاح فأن اضافة كبريتات الامونيوم الى الحليب بتركيز 260 غم/لتر يسبب ترسيب كامل للكيزين مع بعض بروتينات الشرش وخاصة الكلوبيولينات المناعية كما يمكن استعمال كيزينات المغنيسيوم وتشبع الحليب بواسطة كلوريد الصوديوم بدرجة 37م يرسب الكيزينات مع الكلوبيولينات المناعية بينما تبقى بروتينات الشرش الرئيسية ذائبة ويمكن الاستفادة من هذه الصفة للبروتينات غير المدنترة كاساس للاختبار التجاري المستعمل للتصنيف الحراري للحليب المجفف الذي يحتوي مستويات متغيرة من بروتينات الشرش المدنترة.

6) **الترشيح الفائق Ultrafilteration:** يستعمل الترشيح الفائق لانتاج مركزات بروتين الشرش كما يمكن استعمال diafiltration لتحضير منتجات غنية بالبروتين تصل الى 85% مما يحسن ذلك من الصفات الوظيفية ويمكن حجز الكيزين

الحبيبي بواسطة المرشحات ذات المسامات الدقيقة وتستعمل مرشحات ذات مسامات كبيرة لتنقية وتركيز الكيزين، فأن اغشية الترشيح الفائق تعيق الكيزينات وبروتينات الشرش بينما تسمح بمرور اللاكتوز والاملاح الذائبة لانتاج بروتينات الحليب الكلية ويمكن حجز البكتريا بواسطة الاغشية الدقيقة microfiltration ذو المسامات0,05-1ميكروميتر ويستفاد من هذه الطريقة لازالة اكثر من99,9% من البكتريا في الحليب بدون معاملة حرارية فالترشيح الدقيق يستعمل في العديد من معامل الالبان وصناعيا تحضر بروتينات الشرش بواسطة الترشيح الفائق أو الترشيح الغشائي للشرش لازالة سكر اللاكتوز والاملاح ثم يليها تجفيف بالرذاذ لانتاج مركزات بروتين الشرش الذي يحتوي30-80% بروتين فان تطور انتاج الاغشية ذات المسامات الكبيرة سهل من فصل بروتينات الشرش عن حبيبات الكيزين بواسطة الترشيح الدقيقmicrofiltration الاغشية المستعملة ذات مسامات من 0,01 - 10 ميكروميتر ويتم عبور أو حجز حبيبات الكيزين اعتمادا على حجم المسامات للاغسية الدقيقة وتستعمل لازالة البكتريا والخلايا الجسمية من الحليب ويمكن ان تستعمل لازالة معقدات البروتينات الدهنية من الشرش قبل انتاج مركزات بروتينات الشرش مع تحسين الصفات الوظيفية.

7) **الترشيح الهلامي:** يستعمل الترشيح خلال دكستريتات عرضية مثل السيفادكسSephadex لتقسيم الجزيئات مثل البروتينات ولفصل الكيزين وبروتينات الشرش بالترشيح الهلامي.

8) **الترسيب بالايثانول:** يمكن ترسيب الكيزين من الحليب في اس هيدروجيني 6,6 عند اضافة الايثانول الى حوالي40% ايثانول بينما يبقى الشرش ذائب والتراكيز المنخفضة من الايثانول تستعمل لقيم اس هيدروجيني منخفضة وتقل قابلية الثبات مع انخفاض الاس الهيدروجيني ويحتاج الايثانول من 10- 15% في اس هيدروجيني 6 وينتشر الكيزين المترسب بالايثانول بشكل حبيبات وهو ذات صفات استحلاب قوية جدا.

9) **الترسيب بالانجماد Cryoprecipitation:** عند تجميد الحليب وخزنه بدرجة – 10م فأنه تزداد القوة الايونية للحالة السائلة مع زيادة التركيز في ايون الكالسيوم وتقل في اس هيدروجيني 5,8 بسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم مع تحرير ايونات الهيدروجين والتغيرات في عدم ثبات حبيبات الكيزين الذي تترسب عندما ينصهر الحليب وتجميد الكيزين يحدد من الاستخدام التجاري للحليب المجمد، الكيزين وخاصة الحبيبي يكون غير ثابت مما يترسب بواسطة انجماد الحليب أو الحليب المركز بدرجة – 10م، فأن الكيزين المحضر بهذه الطريقة ذات صفات ممتازة.

10) الكيزينات المشاركة casein co-precipitate: في صناعة الكيزين فأن 80% فقط من بروتين الحليب يمكن استرجاعه بينما يحصل فقد المتبقي في الشرش فأن بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة يحصل ترسيبها مع الكيزين عند التحميض الى اس هيدروجيني4,6 أو التشبع مع كلوريد الصوديوم فإن ترسيب الكيزين\بروتين الشرش من الحليب المسخن عند المعاملة مع تركيز منخفض من كلوريد الكالسيوم فالهدف الاساسي هو زيادة استرجاع البروتين ولزيادة الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب للاستعمالات الغذائية ولتحسين النوعية الغذائية لبروتينات الحليب الكلية لان بروتينات الشلرش ذات قيمة حيوية عالية.

ثانيا: تحضير بروتينات الشرش: مستحضرات بروتينات الشرش عالية النقاوة يطلق عليها whey protein isolate الذي تحتوي90-95% بروتين والذي تحضر صناعيا من الشرش بواسطة كروماتوكرافيا التبادل الايوني وبروتينات الشرش المدنترة هي lactalbuminالذي تحضر بواسطة تسخين الشرش الى 95م لمدة 10-2- دقيقة في اس هيدروجيني 6 ثم استرجاع بروتينات الشرش المتخثرة بواسطة الطرد المركزي ويمكن ترسيب بروتينات الشرش باستعمال كلوريد الحديديك او الفوسفات المتعددة.

أ. تحضير بيتا لاكتوكلوبيولين: الطريقة التجارية لاسترجاع بروتينات الشرش من شرش الجبن او الكيزين بواسطة الدنترة الحرارية والتخثر لانتاج لاكتالبيومين وهو منتوج عرضي في صناعة سكر اللاكتوزالذي يتم نزعة من الشرش قبل تبلور سكر اللاكتوز ويحضر اللاكتالبيومين الخام بالتجفيف للسائل الام وافضل طريقة لفصل البروتينات المتخثرة هو السماح لها ان تترسب ثم فصل الشرش وتحصل الدنترة الحرارية عند التسخين بدرجة حرارة اكثر من 96م ثم ينظم الاس الهيدروجيني الى 5 لانتاج خثرة متماسكة ونسجة حبيبية، الفصل بالدنترة مناسب لانتاج مصل خال من البروتين لانتاج سكر اللاكتوز الا ان الراسب يحتوي اقل لاكتوز، يحضر من الشرش بواسطة ترسيب الكيزين من الحليب الفرز الى اس هيدروجيني4,6 بواسطة حامض الهيدروكلوريك ثم اضافة كبريتات الامونيوم في اس هيدروجيني 6 وتحليل غشائي في اس هيدروجيني 5,1 للراسب او يحضر من الشرش بعد ازالة الكيزين والكلوبيولينات المناعية والبروتينات الاخرى والدهن بواسطة كبريتات الصوديوم (200 غم\لتر) فان يمكن ازالة الفالاكتالبيومين والبيومين مصل الدم وبيتا لاكتوكلوبيولينات من الراشح بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني الى 6 (كيزينات الامونيوم 200 غم\لتر) ثم تبلور

البروتين بالتحليل الغشائي، يمكن بلمرتها بازالة الكيزين من الحليب الفرز باضافة حامض الهيدروكلوريك الى الحليب الفرز حتى يصبح ذو اس هيدروجيني4,6 ثم رفع الاس الهيدروجيني للشرش الى 6 باضافة كبريتات الامونيوم نصف المشبعة ثم الترشيح واضافة كبريتات الامونيوم للراشح حتى درجة التشبع ثم الترشيح مرة اخرى، فالبروتين المترسب يذاب بالماء المقطر ثم اجراء عملية تحليل غشائي على اس هيدروجيني5,2 لازالة الاملاح بعد ذلك ينظم الاس الهيدروجيني الى5,8 ثم يجمد ويصهر في غرفة باردة ويضاف له 18غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل من المركز ثم يرشح ويسخن الراشح الى 30م ثم يضاف له 18غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل محلول مركز وعند ذوبان جميع الملح يزال الراسب بالترشيح في غرفة حارة ثم يذاب الراسب بالماء المقطر ليعطي محلول 8-10% بروتين ثم يبرد المحلول الى الصفر ويرسب الملح ثم يؤخذ الراسب ويغسل ثم ينظم الاس الهيدروجيني الى5,8 ثم يجمد ويصهر في غرفة باردة ويضاف له 18 غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل من المركز ثم يرشح ويسخن الراشح الى 30 م ثم يضاف له 18 غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل محلول مركز وعند ذوبان جميع الملح يزال الراسب بالترشيح في غرفة حارة ثم يذاب الراسب بالماء المقطر ليعطي محلول 8-10% بروتين ثم يبرد المحلول الى الصفر ويرسب الملح ثم يؤخذ الراسب ويغسل ثم ينظم الاس الهيدروجيني الى5,8-6 ويضاف له تلوين ويترك سبعة ايام ثم ترشيح وينظم الراشح الى 5,2 بواسطة اضافة حامض الهيدروكلوريك مما يحصل تبلور بيتا لاكتوكلوبيولين.

ب. **تحضير الفالاكتالبيومين:** تنفصل من الشرش الحامضي بواسطة كبريتات الامونيوم نصف المشبعة فأن اللاكتوكلوبيولين يحتوي كلوبيولينات مناعية حيث ينظم الراسب الى اس هيدروجيني 4,6 بعد اضافة الماء ثم ازالة الراسب الذي هو الكيزين والذي ينظم الى اس هيدروجيني 6 بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم الى0,4 للحصول على الاشكال النقية بواسطة التحليل الغشائي ويمكن فصل العديد من الكلوبيولينات المناعية من بيتا -لاكتوكلوبيولينات حيث يتم ترسيب بيتا -لاكتوكلوبيولينات بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم نصف المشبعة ثم الترشيح وأخذ الراسب عند التشبع 0,25-0,4 من كبريتات الامونيوم وفي اس هيدروجيني4,6 يتم فصل الاملاح بالتحليل الغشائي، فإن المترسب بعد المعامله هو كلوبيولين حقيقيeuglobulin والبروتين المتبقى بعد العملية بشكل منتشر هو كلوبيولين كاذبPseudoglobulin وهو يشكل 5% من بروتينات الشرش الكلية، الكلوبيولين الحقيقي غير ذائب بالماء بينما الكاذب ذائب بالماء.

ثالثا: تجفيد البيومين مصل الدم: يحضر بعد تجزئة المحلول المتبقي بعد تبلور بيتا -لاكتوكلوبيولين من بروتينات الشرش بواسطة كبريتات الامونيوم والايثانول حيث يتم ترسيب البيومين مصل الدم بواسطة تركيزين مختلفين من كبريتات الامونيوم ذو اس هيدروجيني5، 9,5 فأن الجزء المترسب بدرجة –5 م وتركيز33% ايثانول واس هيدروجيني 5,3هو البيومين مصل الدم الذي يذاب بالماء ويعاد ترسيبة بواسطة كبريتات الامونيوم وحامض الكبريتيك ثم يذاب في الماء ويعامل المحلول كهربائيا لفصل الاملاح ثم يرسب البروتين باضافة الايثانول ثم ترشيح وغسل بالايثر ثم يجفف.

تحوير بروتينات الحليب Modification of milk proteins

يعتبر الكيزين وبروتينات الشرش من البروتينات ذات الصفات المرغوبة لدعم الاغذية الاخرى من الناحية التكنولوجية بسبب القيمة الحيوية العالية، تحضيرها بحاله عالية من النقاوة، خلوها من المواد السامة، ذات لون ابيض، طعم جيد وصفات وظيفية جيدة ومع ذلك يكون ذو مساوئ رئيسية بسبب كونه غير ذائب في نقطة التعادل الكهربائي مما يحدد من استعماله في المواد الغذائية الحامضية مثل عصير الفواكه، المشروبات الكربونية حيث ان جميع البروتينات تكون غير ذائبة في نقطة التعادل الكهربائي المعينه لها بسبب زيادة الاواصر المحبة للدهن وتعتبر التحويرات المختلفة للبروتينات من الطرق الواسعة الانتشار في الكيمياء الحياتية كطريقة للتعرف على الجانب الفعال من الانزيمات وفي تفكك البروتينات بواسطة الاختزال او اضافة القلويات الى مجاميع الكبريتيد الثنائية او بواسطة تغير الشحنات او تغير الصفات الفيزيوكيمياوية او تغيرات في الشحنه او التعرف على المجاميع المحبة للدهن في السلسلة الجانبية فان لتحوير بروتينات الشرش يزيد او يغير الصفات الوظيفية مما يزيد تطبيق تلك البروتينات في المواد الغذائية الذي يمكن ان ينجز التحوير بواسطة طرق فيزياوية، كيمياوية وانزيمية مثل اضافة الخلات، حامض الخليك، حامض السكسنيك، الميثانول، الايثانول، الاميد، الفوسفات، الكبريت الذي تغير من السلوك الوظيفي والتركيبي لبروتينات الشرش بينما تحويرالبروتينات انزيميا بواسطة التحليل الجزيئي للبروتينات حيث يحصل ربط عرضي في الشكل التركيبي للبروتين او يتصل مع مجاميع وظيفية معينه للبروتين الا ان التحوير الفيزياوي يغير من الصفات الوظيفية للبروتينات الذي تنجز بواسطة المعاملة الحرارية وتكوين معقدات فان انتاج بروتينات الشرش الناتج في صناعة الجبن حيث يشكل40% من الشرش الذي يكون عديم الفائدة مما يسبب فقد الطاقة الغذائية بالاضافة الى الاقتصاد الرئيسي فالاستفادة من المواد الصلبه الزائدة

للشرش تكون مشكلة رئيسية تواجة صناعة الالبان حيث ان البروتين يقدر حوالي 5% من المواد الصلبه الكلية للشرش والذي يمكن استعادتها بواسطة الترشيح الفائق، الترشيح الهلامي، تكوين معقدات مع مركبات فوسفاتية متعددة، تحليل غشائي كهربائي، ترسيب حراري او حامضي حيث تعتبر بروتينات الشرش ذات قيمة غذائية عالية وصفاتها الوظيفية تعتمد على مصدرها، المعامله الاولية للشرش، مدى ودرجة دنترة بروتينات الشرش ثم وجود مواد غير بروتينية لزيادة تطبيق بروتينات الشرش في الاغذية يجب تحوير الصفات الوظيفية بواسطة الخلط، التنقية والتحوير فأن تحوير بروتينات الشرش يزيد او يغير ارتباط الصفات الوظيفية مما يساعد في تطوير المكونات المختلفة للصفات الوظيفية، الصفات الوظيفية للبروتين تعتمد على الصفات الفيزياوية والكيمياوية للبروتين وتداخلها مع البروتينات الاخرى، المكونات غير البروتينية ثم ظروف البيئة للغذاء، الصفات الفيزيوكيمياوية المتضمنه الوزن الجزيئي، تركيب وتسلسل الاحماض الامينية، الشكل التركيبي، الشحنه السطحية وفعالية الجزيئات المحبة للدهن فأن تحوير البروتين يزيد او يغير من الصفات الوظيفية ومن الاهداف الاخرى للتحوير هي تحسين القيمة الغذائية ومنع التفاعلات غير المرغوبة مثل تفاعلات ميلارد أو تغير في الحاله الفيزياوية أي الصفات النسيجية، التحوير يمكن انجازة بواسطة الوسائل الفيزياوية، الكيمياوية، الانزيمية، التحوير الكيميوي يؤدي الى تكوين مشتقات من سلاسل جانبية للاحماض الامينية الهدف منها تغير القوى غير التساهمية وهي قوى فان در فال، التداخلات الكهربائية، تداخلات المواد المحبة للدهن، اواصر الهيدروجين بينما التحوير الانزيمي يتضمن تحليل مائي للبروتين لانتاج خليط من ببتيدات، فالسلوك الوظيفي يتغير اعتمادا على تركيب البروتين الا ان التحوير الفيزياوي للبروتين يتضمن المعاملات الحرارية وتكوين معقدات مع البروتين الذي تكون ناتجة عن دنترة جزيئة في البروتين مما يؤثر ذلك على نسجة وتركيب البروتين لتحسين في الصفات الوظيفية والدنترة الكاملة تسبب فقد قابلية الذوبان والصفات الوظيفية الاخرى، التداخل بين البروتينات ناتج عن تكوين معقدات مع صفات وظيفية معينه.

أولا : التحوير الكيمياوي: التحوير الكيمياوي لبروتينات الاغذية يعطي صفات فيزيوكيمياوية ووظيفية مختلفة لأن التحوير الكيمياوي يؤدي الى تحويل الكيزين الى كيزينات الصوديوم، كالسيوم وبوتاسيوم وهي مشتقات كيمياوية.الاحماض الامينية في الحليب تختلف في قابلية الهضم بسبب الربط العرضي لان التحويرات الكيمياوية تحسن الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب بسبب تغيرات قليلة نسبيا في التركيب للبروتينات بسبب تكوين مشتقات كيمياوية مما تغير الصفات الفيزياوية والحيوية حيث يكون التحوير

الكيمياوي اكثر فعالية للبحوث الاساسية للشكل التركيبي للبروتين، الميكانيكية الانزيمية والمعاملة الكيمياوية للبروتينات يسبب تغير في الصفات الوظيفية فهناك مواد كيمياوية متخصصة تستعمل لغرض تحوير كيمياوي للبروتينات، بعض تلك المواد غير مناسبة للتطبيق في الصناعات الغذائية لاسباب سمية واخرى تسبب تكاليف مرتفعة وعدم توفرها مع ذلك هناك عدد منها متوفر مثل الاكسدة بواسطة بيروكسيد الهيدروجين، الاكسدة الضوئية، اضافة حامض الخليك والسكسنيك، القلويات المختزلة، ازالة الفسفور، التحلل المائي، اضافة الفورمالديهايد وهذه التفاعلات المختلفة تسبب تحوير في الكيزين لتحسين بعض الصفات الوظيفية مثل زيادة قابلية الذوبان في اس هيدروجيني منخفض، انخفاض او زيادة اللزوجة، تحسين صفة الاستحلاب، الخفق، الارتباط بالماء، ان تعرض البروتينات الى المواد الكيمياوية تسبب تحوير في الصفات الوظيفية الا ان تلك التحويرات تؤدي الى فقد في القيمة الغذائية ويعتبر تحوير البروتينات عامل مهم في بعض العمليات التصنيعية في صناعة الالبان ومن العمليات الاكثر اهمية في معاملة الحليب بالمنفحة لصناعة الجبن هي التسخين الاولي وتنظيم الاس الهيدروجيني للحليب ثم اضافة الفوسفات او السترات للحليب المركز المعقم وهناك عدد من المجاميع الوظيفية على سلسلة الاحماض الامينية لتكوين مشتقات كيمياوية ومن السلاسل الجانبية للاحماض الامينية المتوفرة للتحوير الكيمياوي (الجدول –98).

جدول (98) بعض المجاميع الوظيفية المتوفرة للتحوير الكيمياوي.

المجموعة الجانبية	التحوير الكيمياوي
المجموعة الامينية	اضافة قلويات او حامض الخليك اوالسياليك
المجموعة الكربوكسيلية	استرة واضافة الامين
الكبريتيد الثنائي	اكسدة واختزال
اميدازول	اكسدة او اضافة القلويات
الاندول	اكسدة او اضافة القلويات
الفينول	اضافة حامض الخليك والسكسنيك
السلفاهيدريل	اكسدة او اضافة القلويات
الثايواستر	اكسدة او اضافة القلويات

ان حساسية السلسلة الجانبية للاحماض الامينية في البروتين للتحوير الكيمياوي تعتمد على المجاميع الوظيفية الفعاله، ظروف التفاعل، صفات العوامل المحورة ثم القطبية

والشحنات للسلاسل الجانبية للاحماض الامينية، فأن مشتقات المجاميع الامينية المشحونه بالشحنات الموجبة او الكربوكسيل المشحون بشحنات سالبة له تأثير على الصفات الوظيفية للبروتين فالشحنات السطحية والمجاميع المحبة للدهن تتغير بسبب التحوير الكيمياوي فالتغيرات في الصفات ناتج عن تحوير في نقطة التعادل الكهربائي والتركيب الفيزياوي الذي يؤثر على السلوك الوظيفي للبروتين فان صفات وظيفية معينه يمكن تاثيرها بالتحوير الكيمياوي مثل قابلية الذوبان، الصفات الحسية، الصفات السطحية، درجة الارتباط بالماء وتكوين التركيب هلامي ثم قابلية الثبات الحراري ومن الجانب التكنولوجي، فأن الكيزين وبروتين الشرش يملك العديد من الصفات المرغوبة كبروتينات دعم الاغذية مثل القيمة الحيوية العالية، سهولة التحضير في الحالة المرتفعة من النقاوة، خالية من السموم وذات لون ابيض وطعم جيد وصفات وظيفية جيدة، الكيزين يملك مساويء رئيسية هي عدم قابلية ذوبانه في نقطة التعادل الكهربائي مما يمكن استعماله في المنتجات السائلة الحامضية مثل عصير الفواكه والمشروبات الكربونية وهي مهمة لاغناء عجز البروتينات بينما كل البروتينات اثل ذوبانا في نقطة التعادل الكهربائي بسبب زيادة ارتباط الاتصفات المحبة للدهن لخفض شحنه البروتين فالكيزين لا يذوب في 4,6 والتحوير الكيمياوي للبروتينات مهم في الكيمياء الحيوية وكيفية التعرف على الموقع الفعال للانزيم وفي تفكك البروتينات بواسطة الاختزال واضافة الالكيل الى مجاميع S-S او بواسطة تغير شحنه توزيع الشحنه والتغير في الصفات الفيزيوكيمياوية مثل البلمرة عن طريق الكواشف ثنائية الوظيفة والتغير في الشحنه او التعرف على السلسلة الجانبية المحبة للدهن وهناك عدد كبير من الكواشف الخاصة المتوفرة للتحوير الكيمياوي للبروتين، بعض الكواشف لا يمكن تطبيقها في الفطام للاسباب سمية واخرى تكاليفها وتوفرها بكميات كبيرة وهناك عدد من التقانات البسيطة نسبيا الذي يمكن توفرها مثل الاككسدة مع بيروكسيك الهيدروجين والاكسدة الضوئية، الاستله، الالكله الاختزالية وازالة الفسفور وتحلل البروتين المحدد والبلمرة عن طريق الفورمالديهايد والفورمالديهايد المعامل مع hydrocolloids وفيما يلي بعض طرق التحوير الكيمياوي:

1. الاسيلهAcylation: من الطرق الشائعة في التحوير الكيمياوي لبروتينات الحليب هي الاسيله بواسطة استعمال احماض لامائية لتغير الصفات الوظيفية للكيزين وبروتينات الشرش فأن الاسيله مع حامض الخليك اللامائي يتضمن ارتباط تساهمي للمجاميع الوظيفية للاسيله المتعادله مع المجموعة الامينية للبروتين مما تسبب دنترة جزئية للبروتين بسبب الاختزال من السلاسل الجانبية للاحماض الامينية المشحونه والتاثير

يتضمن زيادة قليلة في قابلية الذوبان مع تقليل نقطة التعادل الكهربائي وقد لوحظ بأن تحسين الصفات الوظيفية لبروتينات الشرش وخاصة الفالاكتالبيومين يعتمد على الاسيله فان اسيلة بروتينات الشرش تحتاج مواد مستحلبه عالية النشاط وارتباط الماء ثم لزوجة عالية، معاملة بيتا كيزين بواسطة حامض الخليك اللامائي، حامض البروبيونيك والبيوتريك تزيد من حركة البروتينات وتقلل من حساسيتها للكالسيوم الايوني الا انها تقلل قابلية الذوبان في اس هيدروجيني تحت نقطة التعادل الكهربائي ثم تقلل ترسيب الكبريتات في اس هيدروجيني من 4-6 مما تجعلها ذائبة في الاغذية متوسطة الحموضة الا انها ليست حامضية واثناء تلك العملية يحصل استبدال المجاميع الامينية الى مجاميع متعادلة أو غير ايونية مما تغير في الشحنات الكهربائية على البروتين ومن ثم تفكك الكيزينات وفقد التركيب الحبيبي والحلزوني مما تزيد من قابلية الذوبان وتقليل نقطة التعادل الكهربائي والتخثر الحراري وتكوين تركيب هلامي الا ان اضافة حامض الخليك ثلاثي الكلور يغير قابلية كابا- كيزين لتثبيت الفا -اس -1- كيزين بوجود ايون الكالسيوم بواسطة تحوير كابا - كيزين فأن الاسيلة لمجاميع ابسيلون في الحامض الاميني اللايسين تسبب تغيرات في تلك الحامض الاميني مما يؤثر ذلك على القيمة النوعية الغذائية من البروتين فأن مشتقات البروتين تملك صفات وظيفية اضافية مقارنه مع البروتين الام.

2. السكسنه Succinylation: من الطرق المستعمله في التحوير الكيمياوي للبروتينات في الحليب وذلك باستعمال حامض السكسنيك حيث تتفاعل البروتينات مع حامض السكسنيك اللامائي مما يؤدي ذلك الى ارتباط تساهمي للمجاميع الامينية للايسين مما يؤثر ذلك على التركيب الفيزياوي للبروتين والسلوك الوظيفي اكثر من اضافة حامض الخليك اللامائي حيث تحصل قوة تنافر بسبب الشحنات السلبة الذي تؤدي الى دنترة السلاسل الببتيدية، التغيرات في الصفات الوظيفية مرتبط باضافة حامض السكسنيك مما يزيد ذلك من قابلية الذوبان، ارتباط الماء والصفات السطحية وتحسين قابلية الذوبان بسبب سهولة اختراق الماء للبروتينات المدنترة لأن ذلك له تأثير على الاستحلاب وتكوين الرغوة الذي تعتمد على قابلية الذوبان العالية، فأن اضافة حامض السكسنيك يؤدي الى تحسين الصفات الوظيفية فان تاثير الاسيله على الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الحليب المدنترة لم تدرس بشكل كامل والتاثير الوظيفي لاضافة حامض السكسنيك على بيتا لاكتوكلوبيولين والبيومين مصل الدم وقد لوحظ زيادة اللزوجة بسبب الدنترة وتحدد تركيب البروتين ووجود الشحنات تزيد من تنافر جزيئات البروتين الذي تكون مسؤوله عن زيادة تنافر الشحنات، التوازن بين

الجزيئات الاحادية والثنائية فان بيتا لاكتوكلوبيوولين له تأثير على زيادة تنافر الشحنات فالصفات الوظيفية وتطبيق الاحماض في الاغذية يؤدي الى دنترة البروتينات


$$R\text{-}NH_2 + CH_3COOCOCH_3 \longrightarrow RNHCOCH_2CH_2COO$$

ومثلك مشتقات حامض السكسنيك طعم صابوني ولا تسبب تاثير في الثبات الحراري الا انها تزيد الثبات الحراري لبروتينات الشرش وتخفض من القيمة الغذائية واثناء تلك العملية يحصل استبدال المجاميع الامينية السالبة الى مجاميع متعادلة أو غير ايونية مما تغير في الشحنات الكهربائية على البروتين واضافة حامض السكسنيك يسبب ترسيب بروتينات الشرش في اس هيدروجيني 8 نتيجة زيادة ارتباط الماء، اللزوجة وصفة الاستحلاب مع فقد قليل في النوعية الغذائية حيث يحصل تكوين اصرة بين حامض السكسنيك واللايسين في البروتين المحور الذي تقاوم تحليل البروتين بواسطة التربسين الا انها لا تقاوم المنفجة فأن تلك العملية تحسن من قابلية الذوبان في اس هيدروجيني4,4 وتجعل المنتجات مناسبة للاستعمال في المشروبات الغازية كما ان اضافة حامض السكسنيك له تأثير عكسي على قابلية الخفق للبروتين في درجة 80م والقيمة الغذائية ولكن تزيد ثبات بروتينات الشرش لأن الكالسيوم الايوني استبدل بواسطة الصوديوم الايوني وتطيل وقت تكوين التركيب الهلامي وتجعل المنتوج اكثر شفافية ومطاطية الا ان ثبات الخفق يصل اقصاه في اس هيدروجيني 37% كالسيوم مستبدل واضافة السكسنيل لمجاميع الامين من نوع ابسيلون في اللايسين في البروتينات المدنترة حراريا ينتج مشتقات الذي تكون عوامل استحلاب افضل من البروتين الاصلي ومستحلبات البروتين تنتشر فوق سطح القطرات الزيتية خلال الاستحلاب، الشحنات السالبة في بروتينات الشرش المسكسنه في منطقة تداخل الماء –الزيت ناتج عن تنافر الشحنات بين القطيرات الذي يسلكها المستحلب فالعوامل الاضافية هي تغيرات في الشحنه السطحية من البروتين بواسطة السكسنه مما يؤدي ذلك الى عدد من التغيرات في الصفات الفيزيوكيمياوية من البروتين كزيادة الصفات الوظيفية ويمكن اجراء تحويرات في مجاميع الكربوكسيل للسلسلة الجانبية من الاحماض الامينية غير الاساسية مثل الاسبارتيك والكلوتاميك وهذه الاحماض الامينية غير الاساسية لها تأثير عكسي على النوعية الغذائية للبروتينات المحورة مع شحنه موجبة في اس هيدروجيني معين فأن التداخلات الالكتروستاتيكية بين البروتينات ومشتقاتها ذات الشحنه الموجبة يؤدي الى تكوين معقدات.

3. الاسترة Esterification: يمكن استرة البروتينات بواسطة انتشارها في كحول يحتوي حامض كعامل مساعد مثل حامض الهيدروكلوريك وتتم الاسترة لمجاميع الكربوكسيل في البروتينات مع الايثانول لانتاج بروتينات ذو سالبية نسبية في اس هيدروجيني 7 ناتجة عن تحطيم مجاميع الكربوكسيل السالبة الشحنه للحامض الاميني الاسبارتيك والكلوتاميك فإن هناك عدد محدود من المجاميع الوظيفية متوفرة في السلاسل الجانبية من الاحماض الامينية في البروتينات لمشتقات لانتاج انواع من البروتينات فان استرا المثيل والاثيل لمجاميع الكربوكسيل في البروتينات لانتاج بروتينات مع شحنه موجبة فأن استرات البروتينات يجب ان لا تكون سامة.



$$^{-}OOC\text{-}P\text{-}NH_3^{+} + H^{+} + ROH \longrightarrow ROOC\text{-}P\text{-}NH_3^{+} + H_2O$$

من الصعب تحضير الاسترات مباشرة من البروتينات باستعمال كحولات طويلة السلسلة، حيث تحصل استرة داخلية محفزة بالحامض من استرات المثيل البروتينية في الكحولات العالية لانتاج بروتينات محبة للدهن واسترة بيتا لاكتوكلوبيولين بوجود الميثانول او الايثانول في فترة عدة ايام بدرجة 4م مع بروتين مذاب في الكحول ويمكن ازالة الكحولات باستعمال تحلل لاغشائي واسترجاع البروتين بعد الجفيد واعتمادا على الكحول وظروف التفاعل، فأن مدى الاسترة يختلف لحد ما ونسبة عالية من البروتينات تملك نقطة تعادل كهربتلي قريبة من اس هيدروجيني 5 ومشحونه بشحنه سالبة في اس هيدروجيني متعادل حيث يمكن تقليل الشحنات السالبة بواسطة التحوير الكيمياوي لمجاميع الكربوكسيل الحرة للاحماض الامينية مثل حامض الاسبارتيك والكلوتاميك، تغير صافي الشحنات من السالب الى الموجب في اس هيدروجيني ناتج عن توزيع التداخلات الكهربائية في تركيب البروتين وهذه التداخلات ممكن ان تزيد او تغير السلوك الوظيفي حيث ان التحوير للاحماض الامينية غير الاساسية مثل الكلوتاميك والاسبارتيك اكثر من اللايسين واسترة مجاميع الكربوكسيل بوجود حامض الهيدروكلوريك الكحولي له تأثير على بيتا – لاكتوكلوبيولين الذي يزيد نقطة التعادل الكهربائي واسترة البروتينات مع الايثانول او الميثانول ينتج مشتقات مع 55% و 83% من مجاميع الكربوكسيل المحورة مما ينتج نقطة تعادل كهربائي بين 7و10، تأثير زيادة الشحنات الموجبة على التركيب الشكلي لبيتا – لاكتوكلوبيولين مع زيادة الشكل العشوائي مما يؤدي ذلك الى دنترة الجزيئة وهذه التغيرات في صافي الشحنات والتركيب الشكلي على عملية اضافة الاستر لبيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر ذلك على الصفات الوظيفية المختلفة. المشتقات ذو الشحنات الموجبة تسلك تفاعلات داخلية كهربائية قوية مما تسبب اختزال في الشحنات السطحية بين الحبيبات ناتجة عن

انخفاض وقت التخثر والنشاط المستحلب لاضافة الاستر اقل مما للبروتينات الطبيعية، استرة مجاميع الكربوكسيل في الفا –اس –1 – كيزين وكابا – كيزين مع الكلايسين، المثيل استر يقلل حساسية الفا – س كيزين المرتبط وقابلية كابا – كيزين لتثبيت الفا – اس– كيزين بوجود ايون الكالسيوم فإن إضافة الميثان للكيزين يكون اكثر ذوبان من الكيزين غير المحور في اس هيدروجيني من 3 – 9 الا ان البيوتان والبنزين تجعل الكيزين اقل ذوبان في مدى اس هيدروجيني بين 3 –10 فالكيزينات المحورة بواسطة البيوتان تمتص نسبة عالية من الرطوبة مقارنة الى الكيزين غير المحور الا ان صفة الاستحلاب تزداد للكيزينات المحورة ماعدا الكيزين المحور بواسطة البيوتان، ان استرة بيتا لاكتوكلوبيولين مع الميثانول، الايثانول والبلوتانول ناتج عن زيادة الصفات المحبة للدهن، تتداخل البروتينات المؤسترة مع البروتينات ذات الشحنه السالبة لتكوين معقدات غير ذائبة او ذائبة، الصفات الفيزياوية للمعقدات يعتمد على التركيب البنائي والصفات للبروتينات المتداخلة، التكوين المسيطر عليه لمعقدات البروتين غير الذائبة ينتج بروتينات في قمة التطور ومن المعقدات الذائبة يمكن زيادة صفاتها الوظيفية، بعض المعقدات اكثر amphiphilic الذي تنتج مواد سطحية، فالبروتينات المؤسترة هي مواد تخثر للبروتين في عملية لتكوين تراكيب بنائية غير ذائبة وعند خلط محاليل البروتين يحصل تكوين استرات المثيل او الاثيل للبروتين بيتا لاكتوكلوبيولين في قيم اس هيدروجيني من7,8-3,9 لتكوين معقدات غير ذائبة مع كبريتات ذو نقطة تعادل كهربائي 7 ويحصل تجمع البروتينات غير الذائبة بسهوله الذي يمكن فصلها بواسطة الطرد المركزي بسرعة 40000 ج/دقيقة، التداخلات اللاكتروستاتيككية بين البروتينات يمكن حسابها كميا بواسطة تسحيح كمية ثابتة من الكيزين في محلول مع زيادة كمية استرات بيتا لاكتوكلوبيولين وازالة المعقدات غير الذائبة بواسطة الطرد المركزي يسبب زيادة البروتينات المتبقة في الراشح فالتحويرات الكيمياوية والفيزياوية للبروتينات ناتج عن عدم الالتواء جزئيا لسلاسل الببتيد المتعدده لتعريض الاحماض الامينية المحبة للدهن فان التداخلات المحبة للدهن مهمة في التواء البروتينات وفي ارتباطها والتغيرات في الصفة المحبة للدهن السطحية للبروتينات كتسلسل للمعاملات الفيزياوية والكيمياوية الناتجة عن التغيرات في الصفات الوظيفية للبروتينات في الصفة المحبة للدهن للبروتينات المؤسترة.

4. اضافة الاميد Amidation: يمكن تغير مجاميع الكربوكسيل بواسطة اضافة الاميد عند استعمال Carboimide حيث يحصل تكثيف مجاميع الكربوكسيل مع ايون الامونيوم لتعطي Glutamate,Asparate ثم الى اسبارتيك وكلوتاميك كما ان

اضافة الامين يخفض 78% من مجاميع الكربوكسيل المتوفرة مما ينتج بروتبين محور مع نقطة تعادل كهربائي 10 مقارنة مع5,2 لبيتا لاكتوكلوبيولين الطبيعي. تاثير زيادة الشحنات الموجبة على التركيب الشكلي لبيتا لاكتوكلوبيولين مع زيادة الشكل العشوائي مما تؤدي الى دنترة الجزيئة وهذه التغيرات في صافي الشحنات والتركيب الشكلي على عملية اضافة الامين لبيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر ذلك على الصفات الوظيفية المختلفة.

5. الفسفرة **phosphorylation**: ترتبط مجموعة الفوسفات تساهميا مع البروتين بواسطة التفاعل مع اوكسي كلوريد الفسفور أو ميتا فوسفات الصوديوم، حامض خامس اوكسيد الفسفور الذائب في حامض الفوسفوريك، حامض الفوسفوريك معTrichloroacetonitrile وتتضمن الفسفرة الكيمياوية للبروتين مشتقات من الهيدروكسيل للاحماض الامينية مثل السيرين، المثيونين أو تتضمن النتروجين الاميني او مجموعة الاميدازول للايسين والهستدين بالاضافة الى ذلك نتتفاعل مع اوكسي كلوريد الفسفور لتكوين ترابط عرضي في تركيب البروتين وطبيعة الترابط العرضي غير معروفة وهي جسور فوسفات أو جسور ببتيد مشابه لأن سطح البروتين يكون محب للدهن او تتداخل بين الماء والبروتين مما تؤثر على قابلية الذوبان، امتصاص الماء، اللزوجة وتكوين تركيب هلامي ثم الصفات السطحية الاخرى حيث تزداد اللزوجة بعد الفسفرة، زيادة ارتباط الماء عند الفسفرة للكيزين واللايزوزيم بينما تقلل للمحاليل السائلة حيث ان الترابط العرضي للبروتين يحدث بسبب تفاعل اوكسي كلوريد الفسفور هو السبب في انخفاض اللزوجة الا ان معاملة بروتين فول الصويا مع ميتا فوسفات ثلاثية الصوديوم تزيد قابلية الذوبان بالماء وسعة الارتباط بالماء ثم الاستحلاب وصفات الخفق ويزداد تاثير الفسفرة الكيمياوية لبيتا -لاكتوكلوبيولين قبل التحوير لبروتينات الشرش فان التفاعل مع اوكسي كلوريد الفسفور في اس هيدروجيني 8,9 ينتج مشتقات تحتوي 13 جزيئة فسفور لكل جزيئة بروتين حيث ان النتروجين للاحماض الامينية، اللايسين والهستدين هي المجاميع الاساسية للارتباط، فأن تحسين قابلية الثبات تقل من نقطة التعادل الكهربائي للبروتين المفسفر وزيادة الشحنات السالبة يزيد تنافر جزيئات الدهن مع البروتين كما ان ازالة الفسفور من الكيزين تحدث بسرعة بدرجة حرارة منخفضة 30 م بواسطة استعمال 0,1ع من هيدروكسيد الصوديوم، اربعة من مجموع خمسة مجاميع فوسفيت لبيتا لاكتوكلوبيولين تنتج بواسطة عملية ازالة او طرد من نوع بيتا مما تنتج dehydroalanine الذي يمكن اختزاله الى الانين بواسطة عملية المدرجة وتحوير فوسفوسيرين الى الانين له تأثير

على الصفات الوظيفية للكيزين، ان معاملة الحليب الفرز بواسطة هيدروكسيد الكالسيوم الى اس هيدروجيني11,7 او معاملة الكيزين مع الفوسفات المعقدة او السترات تزيد من قابلية الخفق واللزوجة وكذلك صفة الاستحلاب ويمكن تحوير مجاميع الكربوكسيل الحامضية للبروتينات بواسطة الاسترة او تكوين امايد الذي يزيد من نقطة التعادل الكهربائي، تحوير الفا –اس –1– كيزين كيمياويا بواسطة خامس اوكسيد الفسفور في حامض الفسفوريك يعطي مشتقات مع كمية من الفوسفات المرتبطة، ازالة الفسفور من الحليب المعدل 60% ناتج عن تكوين خثرة طرية عند التخثر بواسطة المنفحة لان التخثر يؤدي الى تكوين جسور ملحية بين مجاميع الفوسفوسيرين فالتحلل المائي للبروتين بواسطة التربسين يزيل مجاميع الفوسفوسيرين الذي يعطي خثرة اقل تماسك من الكيزين الطبيعي.

6. أضافة الثايول Thiolation: تقدر الصفات الوظيفية في عدد من البروتينات بواسطة مجاميع الثايول والكبريتيد الثائية الذي تلعب دوراً مهماً في الصفات الفيزياوية والتركيب الكيمياوي والبنائي للبروتينات لذلك فإن تشويه او تكسير اواصر الكبريتيد الثنائية يعطي صفات مطاطية لزجة ومن البروتينات الذي تتاثر بواسطة مجاميع السلفاهيدريل او الكبريتيد الثنائي هي بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين البقري الذي تكون معقدات مرتبطة مع الكبريتيد الثنائي عند التسخين الذي يمنع تكوين تركيب هلامي للحليب المعقم، الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب او الاغذية تتأثر بصورة مباشرة او غير مباشرة بواسطة مجاميع السلفاهيدريل على تكوين التركيب الهلامي هي المطاطية، التركيب النسيجي، اللزوجة والثبات الحراري وهذه الصفات تتغير بسبب تفاعلات الاكسدة والاختزال الناتجة عن اعادة ترتيب مجاميع الكبريتيد الثنائية ذات صفات وظيفية مختلفة كما يمكن ان يحصل تحوير لبعض الصفات الفيزياوية للبروتين بواسطة الارتباط التساهمي لمجاميع السلفاهيدريل الجديدة، اضافة مجاميع السلفاهيدريل الى البروتينات يحدث تغيرات مناسبة التركيز.

7. الالكلة الاختزاليةReductive alkalation: اضافة الميثانول لا يستعمل لتحسين الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب لأن ها تأثير على صفات البروتين ومن الاهداف الاخرى لاضافة مجاميع الميثانول الى البروتين بدون تأثير على الشحنات هي التركيب الفيزياوي، السلوك الوظيفي لأن اضافة الميثانول الى البروتين وخاصة المجاميع الامينية يمنع تفاعلات ميلارد خلال عمليات التصنيع والخزن للاغذية الحاوية الكربوهيدرات ويمكن اجراء تفاعل الميثانول مع المجاميع الامينية او التفاعل مع الفورمالديهايد فإن اضافة تلك المركبات الى الفا – اس كيزين ، بيتا – كيزين ها

تأثير قليل على الصفات الفيزيوكيمياوية للبروتينات فلا يحصل تغير في قابلية الذوبان، حركة البروتينات كهربائيا وحساسيتها للكالسيوم الايوني بينما يسبب تغيرات ثانوية في صفات بيتا لاكتوكلوبيولين فإضافة المثيلين لغاية 80% من المجاميع الامينية لا يسبب تغير في محتوى السلفاهيدريل الحر أو حركة البروتينات كهربائيا الا انه يسبب تغير في نقطة التعادل الكهربائي فقط وحدة واحدة من الاس الهيدروجيني والتركيب الفيزياوي للبروتين كما تخفض القلويات المضافة لزوجة الكيزين والانخفاض له علاقة مع المجاميع البديلة.

8. **الروابط التساهمية للاحماض الامينية:** تستعمل لتحسين القيمة الغذائية والصفات الفيزياوية لبروتينات الحليب فأن تحسيت القيمة الغذائية لبروتينات الشرش غير ضرورية، بل يجب زيادة الصفات السطحية بواسطة ارتباط الاحماض الامينية المحبة للدهن لتعطي طبيعة امفوتيرية للبروتينات فأن اضافة التربتوفين، الكلايسين، الانين، المثيونين، النتروجين –اسيل، مثيونين، حامض الاسبارتيك، الاسبارجين الى الكيزين يحصل ارتباط تساهمي لتلك الاحماض الامينية الى المجموعة الامينية للكيزين مما يسبب تغيرات في التركيب الفيزياوي بينما قابلية الذوبان واللزوجة للكيزين لا تتأثر بالارتباط التساهمي بسبب فقد التركيب البنائي الثلاثي.

9. **اضافة بيروكسيد الهيدروجين:** تعريض بعض منتجات الالبان الى بيروكسيد الهيدروجين خلال البسترة او التعقيم البارد للحليب او الشرش او خلال عملية حفظ الحليب ومنتجاته تسبب اكسدة المثونين، السستين والسستائين مما تجعل بروتينات الشرش حساسة للارتباط مع بيروكسيد بتركيز 0,1–1% والمعامله بدرجة حرارة 54م الذي تسبب تحطيم كامل لمجموعة السلفاهيدريل في بيتا لاكتوكلوبيولين حيث يطرأ تغير حراري لكل بروتينات الشرش لأن التسخين بدرجة حرارة 24 م بوجود بيروكسيد الهيدروجين يسبب تغير في صفات الرغوة بسبب التحوير الكيمياوي لان اكسدة الكيزين بواسطة بيروكسيد الهيدروجين تجعل الكيزين اكثر حساسية للتحلل المائي بواسطة الانزيمات واكثر ذوبان في اس هيدروجيني4,6 ويعتبر بيتا كيزين اكثر حساسية للاكسدة الا انها تقلل من قابلية تكوين الرغوة واختزال القيمة الحيوية مع تغير في توزيع الشحنات وزيادة الثبات الحراري.

10. **اضافة القلوي:** تأثير المعاملة القلوية على البروتينات ناتجة عن تغيرات في الصفات الفيزياوية والكيمياوية لانها تساعد في تكوين روابط عرضية للاحماض الامينية في البروتينات مما تكون غير حساسة للهضم بسبب تغيرات في الصفات الفيزيوكيمياوية وانخفاض قابلية الهضم واختزال نوعية الغذاء وتكوين مواد سامة.

11. النترتهNitration: كل التيروسينات لالفا –اس 1- كيزين وكابا – كيزين يحصل لها نترته بواسطة اضافة tetranitromethane ويحصل تحوير 4-8 تيروسينات في كابا – كيزين الذي تؤثر على ثبات الفا – اس 1- كيزين الا انه عندما تكون من 4-12 تيروسين في الفا – اس –1- كيزين فلا يحصل تكوين معقد مع كابا- كيزين حيث ان مجاميع الارجنين في الكيزين الكامل تلعب دوراً مهماً في تخثر الحليب فلا يحصل تخثر في الحليب عندما تحصل عملية النترته، ان نترتة انزيم اللايزوزيم مع رباعي نتروميثان يقلل من النشاط التحللي بمقدار 50% فقد في انزيم chitinase الذي يشبه الفقد في نشاط الانزيمات التحليلة ولا توجد علاقة مباشرة بين نسبة التغير في نشاط ونسبة التغير في التيروسين في نشاط انزيم اللايزوزيم، استلة التايروسين في انزيم اللايزوزيم لبياض البيض لا يغير من نشاط الانزيمات التحللية وهذه الاحماض الامينية لا تلعب دورا في نشاط الانزيم.

12. اضافة الكربوهيدرات: اضافة السكريات السداسية مثل اللاكتوز، الكلوكوز والفركتوز الى المجموعة الامينية للايسين يسبب ارتباط تساهمي مع البروتينات مما تختزل القيمة الغذائية وقابلية الهضم مما تزيد من اللزوجة للبروتينات.

13. الاستله: خلال استلة اللايسين يقل نشاط انزيم اللايزوزيم ومعدل التثبيط يتناسب مع كمية الانهيدريد للخلات المضافة وتكون كمية انهيدريد الحامض من 5-10 ميكرولتر\ملغم بروتين وهناك 11 حامض اميني في الانزيم تكون متوفرة للاستله في انزيم حليب الابقار بينما انزيم حليب الام وبياض البيض تحتوي 6 او 7، للمقارنه بين استلة الانزيمات الثلاثة فأن نسبة التغير في النشاط مقبوله بواسطة نسبة التغير في الاحماض الامينية الحرة وهذه القيمة تساوي 1 لكل الانزيمات الثلاثة لكل 1% تحوير للمجاميع الثلاثة وهناك انخفاض 1% في النشاط وسرعة تثبيط الانزيم لبياض البيض اكثر سرعة من انزيم حليب الام او الابقار ويملك حليب الام والابقار نشاط chitinase بالاضافة الى نشاط تحللي lytic وتأثيرات الانزيم على الكيتين له علاقة قريبة الى تأثيراته على جدران الخلايا الميكروبية، اللايسين يساهم مع ارتباط الانزيم مع جدران الخلايا البكتيرية ذات الشحنه السلبه حيث يحصل فقد قوة التجاذب الالكتروستاتيكية بواسطة الاستله.

14. الأكسدة: تتم اكسدة التربتوفين بواسطة اللايزوزيم في حليب الابقار مع N- bromosuccinimide وهناك فقد قليل للنشاط فان اكسدة حامض اميني واحد فقط من التربتوفين في اللايزوزيم حليب الام يؤدي الى فقد كامل للنشاط فالفقد في نشاط انزيم لايزوزيم حليب الام يشبه الى تأثير العامل المؤكسد على اكسدة

لللايزوزيم بياض البيض وتحصل اكسدة 5 من 6 احماض امينية من التربتوفين بواسطة اللايزوزيم لحليب الام عندما يتعرض الىN-succinimide بوجود 8 مولار يوريا.

ثانيا : التحوير الانزيمي: التحوير الانزيمي لبروتينات الحليب يسبب تحوير تحللي للبروتينات لتحسين قابلية استساغتها وقابلية ثباتها عند الخزن وتختلف عمليات تحلل البروتينات حيث يحصل تحلل البروتين بفعل الانزيمات الذي تسببها الاحياء المجهرية المسؤوله عن التخمر وتعتبر النوعية التغذوية والصفات الوظيفية للبروتينات من الصفات المهمة في مجال الاستفادة من البروتينات فالصفات الوظيفية للبروتينات ناتجة عن ارتباط صفاتها الفيزياوية والكيمياوية الذي تعطي السلوك المرغوب في الغذاء ويمكن تحوير الصفات الوظيفية للبروتينات لكي تكون مناسبة في عمليات التصنيع بفعل الانزيمات المحلله لها فالتحوير الانزيمي للبروتين يحسن من قابلية الاستساغة وقابلية الثبات عند الخزن وهي ناتجة عن تحلل محدود للبروتين مع تحرير الانزيمات المحلله للبروتين الذي تسبب فصل اواصر ببتيدية معينه وهدم الاواصر الببتيدية ينتج التحويرات الاساسية التالية:

1. زيادة في عدد المجاميع القطبية مثل COO^-,$-NH_3^+$-والزيادة في الصفة المحبة للدهن.
2. انخفاض في الوزن الجزيئي للسلاسل الببتيدية.
3. تغير في الهيئة الجزيئية مما يسبب انخفاض حجم البروتين مع تغيرات في قابلية الذوبان والصفات الوظيفية.

يمكن تغير الصفات الوظيفية للبروتينات بواسطة النشاط الانزيمي عن طريق تحليل جزيئي للببتيد المتعدد وهناك محاسن عديدة للاستفادة من الانزيمات للتحوير المرغوب لاجزاء من البروتين ومن الانزيمات المستعمله على نطاف واسع هي البروتينيزات وهي تستعمل لتحوير بروتينات الاغذية حيث يحصل تحلل الاصرة الببتيدية المنتجة لاختزال الوزن الجزيئي مما تسبب تغيرات تركيبية في الشكل وتزيد المجاميع المحبة للماء بسبب المجاميع الامينية والكربوكسيلية الجديدة والتاثير العام على لحجم، التركيب والقطبية الناتجة عن تحلل مائي للبروتين مما تغير في الصفات الوظيفية للبروتين، الصفات الناتجة تعتمد على درجة التحلل المائي للبروتين الذي يتاثر بواسطة نشاط معين من البروتيز، الصفات الفيزياوية والكيمياوية للمادة البروتينيبة التي يعمل عليها الانزيم ثم ظروف التفاعل مما تزيد من قابلية الذوبان للبروتين وتقل اللزوجة مع تقدم مرحلة التحلل المائي بالاضافة الى ذلك تؤدي الى تقليل التركيب الهلامي وتزيد حجم الرغوة عند الخفق وتقلل من ثبات الرغوة

مما تزيد الثبات الحراري للحليب كما يمكن ان تؤثر على نشاط الاستحلاب ويستعمل التربسين لتحليل بروتينات الشرش حيث يمكن الحصول على ذوبان كامل لالفا لاكتالبيومين واضافة التربسين لمدة 3 ساعات في اس هيدروجيني 8 وبدرجة 55 م لتكوين خليط من ببتيدات تتراوح في وزنها الجزيئي من 500 –5000 حيث تجعل بروتينات الشرش اكثر ثبات للترسيب عند المعامله الحرارية وكم يمكن استعمال المنفحة لتحلل كابا – كيزين لتكوين كيزين منفحة او خثرة الجبن كما يمكن استعمال بروتينيزات اخرى لتحوير بروتينات الحليب فأن استعمال الانزيمات المحلله للبروتين يغير من قابلية الذوبان والصفات الوظيفية للبروتينات فالتحليل الانزيمي للكيزين ناتج عن تكوين ببتيد مر الذي يحتوي نسبة عالية من الاحماض الامينيـــة المحبة للدهن حيث ان التحلل المحدود للكيزين لا ينتج طعم مر فالطعم المر للبتيد يمكن ازالته من الكيزين بواسطة طرق تكنولوجية مختلفة ويستعمل التحليل الانزيمي لتحسين قابلية الذوبان والصفات الوظيفية لبروتينات الشرش حيث تسعمل منتجات الكيزين التجارية في الحلويات، الخفق للتشـــطة ومنتجات غذائية اخرى فالتحليل الانزيمي للكيزين الحامضي يحسن من قابلية الذوبان الا انه يعطي نواتج ذو طعم مر لذلك يجب السيطرة على درجة التحلل المائي بواسطة انتخاب انزيم مناسب ودرجة حلرارة مناسبة فالتحويرات الانزيمية للكيزين تتضمن ازالة الفسفور او اضافة الفسفور بواسطة معاملة الكيزين مع الفوسفاتيز والكيزين كاينيز مما تعطي تغيرات في قابلية الذوبان حيث تكون الروتينات ذائبة كليا بواسطة الانزيمات وجزئيا بواسطة معاملتها مع التربسين، الببســين او البروتيز من Bacillus subtilis فالتحليل المائي لبروتينـــات الشرش مع الببسين والبروتيز يقلل من سعة الاستحلاب للدهن مما يزيد حجم الرغوة بواسطة تحلل مائي محدود الا انه يقل مع زيادة التحلل المائي بينما تقل قابلية ثبات الرغوة. ومن تحديدات استعمال البروتيزات في تحسين الصفات الوظيفية هـي صعوبة تحديد درجة التحلل المائي للبروتين لأن الانزيمات يمكن تثبيطها حراريا مما يسبب تغيرات غير مرغوبة في البروتين مثل عدم الذوبان، تكوين طعم مر عند التحلل المائي لبعض البروتينات وهذا الطعم المر له علاقة بالاحماض الامينية المحبه للدهن.

ثالثا: التحوير الحراري: يمكن تحوير الصفات الوظيفية للبروتينات بواسطة المعاملات الحرارية او تكوين معقدات للبروتينات فأن معظم التطبيقات الغذائية تحتاج اشكال مدنترة من البروتينات لأن قابلية الذوبان لها تأثير على الصفات الوظيفية للبروتين فالمعامله الحرارية بدرجة حوالي 70م تكون حرجة للصفات الوظيفية لبروتينات الشرش في أو قرب تلك الدرجة، فأن قابلية الذوبان ونشاط تكوين الرغوة وصفة الاستحلاب تبدأ

بالانخفاض حيث ان ارتباط الماء واللزوجة تبدأ بالازدياد لذلك فأن المعامله الحرارية بدرجة 40-65 م تكون مناسبة لتحسين صفات تكوين الرغوة الا ان تسخين بروتينات الشرش لدرجة 60 –065 م لمدة\30 دقيقة قبل الخفق ناتج عن تقليل وقت الخفق وتحسين صفات تكوين الرغوة والثبات الا انه يحصل تغير في صفات الرغوة مع زيادة دنترة بروتينات الشرش، المعامله الحرارية في اس هيدروجيني7,5 وتزيد من نشاط مجموعة السلفاهيدريل وتسبب تداخل بين مجموعة السلفاهيدريل مع الكبريتيد الثنائي مما تحسن من الصفات الفيزياوية فالمعامله الحرارية المعتدله تزيد صفات تكوين الرغوة لمركز بروتينات الشرش حيث ان زيادة الحرارة يزيد اللزوجة وهناك علاقة بين الدنترة الحرارية والصفات الوظيفية للبروتين فإن درجة الحرارة 90م\15 دقيقة في اس هيدروجيني منخفض تستعمل لتقييم واستعادة بروتين الشرش مع صفات جيدة لبينما في اس هيدروجيني3,5 ناتجة في خفض قابلية الذوبان، زيادة امتصاص الماء، زيادة اللزوجة، انخفاض درجة الحرارة، التركيب الهلامي بينما الذوبان كمركز بروتينات الشرش في اس هيدروجيني 2,5 وتسخين الحليب يؤدي الى تداخل بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين عن طريق كبريتيد ثنائي، دنترة بروتينات الشرش ثم تجمعها مع ارتباط الفوسفات الفردية مع حبيبات الكيزين، تجمع حبيبات الكيزين او معقدات بروتينات الشرش المدنترة، تفاعلات ميلارد الناتجة عن تداخل بين اللايسين مع اللاكتوز وتكوين طعم مطبوخ من تفاعلات مجاميع السلفاهيدريل –الكبريتيد الثنائي.

بروتينات الحليب المحورة

تحصل تغيرات كيمياوية في التركيب البنائي للعديد من بروتينات الحليب وعمليات التصنيع والخزن ناتجة عن الاختلاف في درجات التحوير الكيمياوي للبروتينات والذي لها تأثير على قابلية الهضم والامتصاص وايض البروتينات المحورة فإن بعض التغيرات الكيمياوية تكون اولية وتأثيرها على الهضم لأن توفرها للامتصاص حيث يقل الامتصاص او يمنع الامتصاص أو ينافس مع الاجزاء غير المتغيرة لنقلها عبر الجدار المعوي وانخفاض امتصاصها والنواتج قد تكون سامة او ذات وظيفة حيوية antagonist انواع التفاعلات الذي تحدث هي تكثيف الاحماض الامينية وتفاعلات ميلارد لأن ازالة مجموعة الامين من السستائين او الثريونين او السيرين يؤدي الى dehydro Alanine واستخلاص البروتين من ذرة الكربون الفا يحفز بواسطة الهيدروكسيد وهي تفاعلات سريعة في الاس الهيجدروجيني القلوي وتتكون كتله من dehydroalanine بدرجة حرارة عالية او اس قلوي وهذه المركبات المترسبة من نوع vinyl المضافة مع اللايسين والسستين لتعطي روابط عرضية

من اللايسين –الانين او lanthionine ويحفز تفاعل اللايسين مع الكلوتاميك بوجود الحرارة لانتاج كلوتاميل – لايسين المرتبط عرضيا ويحصل تكوين lysinoalanine عن طريق تفاعلات استبدالية مثل تفاعل المجموعة الامينية من نوع ζ في اللايسين مع ذرة الكربون β في السيرين ويحدث فقد اللايسين المتوفر عند تفاعل الحامض مع السكر المختزل الذي يحدث في تفاعلات ميلارد وتستمر هذه التفاعلات خلال خزن الروتينات بوجودالسكريات المختلفة مما يؤثر ذلك على انخفاض مستمر في المتوفر الحيوي للحامض الاميني اللايسين كما تحدث تفاعلات كربونيل امين الذي تسبب فقد الحامض الاميني اللايسين المتوفر مثل تفاعلات الالديهايدات المتكونة من اكسدة الدهون.

تأثير عمليات التحوير على الصفات الفيزياوية للبروتينات

أ. الحرارة: تزيد صفات الاستحلاب، تكوين الرغوة مع تسخين متوسط وتزيد اللزوجة مع تسخين مرتفع في حالة الاس الهيدروجيني المعتدل الا انه عندما الاس الهيدروجيني حامضي انه يزيد اللزوجة للبروتين ويزداد امتصاص الماء وتقل درجة تكوين الهلام بينما في اس هيدروجيني قلوي انه يسبب ذوبان بروتينات الشرش.

ب. التبادل الايوني: التبادل الايوني او ازالة الاملاح من الطرق الذي تسبب تغير عام في الصفات الوظيفية فأن تحسين الصفات للتركيب الفيزياوي وقابلية الثبات الحراري ثم التركيب الهلامي، ثبات غلاف حبيبة الدهن تجاه التجمع في القهوة، تغير قابلية الثبات الحراري لحبيبة لكيزين في الحليب المعقم.

ج. معاملة المنفحة: تحلل مائي لكابا – كيزين في الموقع 105 و106 لتكوين بارا – كابا – كيزين وتغير قابلية ثبات حبيبة الكيزين، تكوين خثرة في الجبن ووصناعة كيزين المنفحة وتحليل غير محدود للبروتين خلال انضاج الجبن.

طرق تقدير الصفات الوظيفية للبروتينات المحورة

تعتمد تلك الطرق على قياس أو تقدير الصفات الوظيفية مع الأخذ بنظر الاعتبار العوامل مثل الوقت اللازم، حجم العينة اللازمة، نوع الاجهزة المتوفرة، عدد العينات والقابلية لتميز الفروقات ولا يمكن ذكر كل طرق الصفات الوظيفية لتقدير قابلية الذوبان، بل يجب ان تكون الطريقة لاغراض توضيحية، فأن سلوك قابلية الذوبان يعطي دليل جيد لتحديد مجال تطبيق البروتينات وهناك عدد من التعابير المستعمله لقابلية الذوبان مثل بروتين ذائب بالماء، بروتين منتشر بالماء، دليل قابلية انتشار البروتين، دليل قابلية ذوبان

النتروجين ومـن الخطوات الرئيسـية في تقديـــر قابليــة الـذوبان للـبروتين تتضـمن انتشـار البروتين في الماء ثم تنظيم الاس الهيدروجيني الى الدرجة المرغوبــة ثـم طـرد مركـزي ومـن ثـم تقدير محتوى النتروجين في الراشح ثم إيجاد النسبة المئوية للنتروجين الذائب حسب المعادلـه التالية:

SN%= نتروجين في الراشح × 2 ×100 \ نتروجين في 100 ملغم بـروتين ففـي اس هيدروجيني يتراوح ما بين7-7,5 فـإن العوامـل المشـتقة لاصرة الهيـدروجين، العوامـل المختزله، العوامـل المشـتقة للكبريتيـد الثنـائـي ومـواد التنظيـف تزيـد مـن قابليـة الـذوبان للبروتين عندما القـوة الايونية تكون ثابتة 2، فإن تركيز البروتين تكون له علاقـة عكسـية الى قابلية الذوبان وقابلية الذوبان للبروتيــن تقل مع القوة الايونية، يعتبر الاس الهيدروجيني عامـل مهم في تقدير قابلية الذوبان مع انخفاض قابلية الذوبان في اس هيدروجيني قريـب مـن نقطة التعـادل الكهربائي المستعمله لتنظيم القوة الايونية مما يؤثر ذلك علـى قابليـة ذوبـان البروتين، قابلية الذوبان للبروتين لا تقل مع تنظيم المحلـول بين0,1-4 مـول\لـتر بواسـطة كلوريد الصـوديوم الا انهـا تقـل مـع كيزينـات الصـوديوم في تركيـز 2 مـول\لـتر وتـاثير الاس الهيدروجيني على قابليـة ذوبـان بروتينـات الشـرش وكيزينـات الصـوديوم في0,2 مـولار مـن كلورسيد الصوديوم، اقل قابليـة ذوبان بين اس هيدروجيني مـن 3,8-5,2 واقصـى قابليـة ذوبـان في اس هيـدروجيني 12 بينمـا اقـــل قابليـــة ذوبـان لكيزينـات الصـودبوم حـول اس هيدروجيني4,6 واقصـى في اس هيدروجيني 6 ففي اس هيدروجيني4,6، فـإن مركـز بـروتين الشـرش يكون 6% ذائب بينمـا كيزينـات الصـوديوم كانـت 5% ذائبـة وهنـاك طـرق مختلفـة لتقدير قابلية الذوبان الذي استعملت فيها تراكيز بـروتين مختلفـة مـن0,5-1 او 5% مـواد صلبه كلية حيث وجد بان التركيز لا يؤثر على قابلية الذوبان الا ان الوسط الذي اذيـب فيـه هو العامل المؤثر لو اذيب في محلول منظم او 0,2 مولار كلوريد الصوديوم ثم تخلط بواسـطة خلاط بسرعة 3500 – 3600 دورة بالدقيقة لمدة 2 دقيقة ثم ينظـم الاس الهيدروجيني في العينه بعد تنظيم الاس الهيدروجيني يحـرك لفـترة زمنيـة ثــم يـترك بدرجـة 25 م لمـدة 45 دقيقة مـع تحريك متوسط للمحافظة على توازن الاس الهيدروجيني ثم طرد مركزي او ترشيح حيـث ينجـز الطـرد المركـــزي في سـرعة 40000ج\30 دقيقـة او انابيـب بدرجـة 2500 ج\10 دقيقة او 164ج\5 دقيقة بعد الطرد المركزي يحلل الراشح للنتروجين بطريقة كلداهل ثم تحسب قابلية الذوبان

قابلية الذوبان = SN × 100\نتروجين كلي بينما في طريقةNZDRI تحسب على اساس رواسب وهي راسب كلي (مل) – راسب ناتج (مل) × 100مل عينه أو% نتروجين في الراشح × 100% بروتين في العينه الاصلية حيث ان الطرق الاسترالية وحدت عدد مللترات من الراسب كدليل قابليـة الذوبان ومن طرق تقدير قابليـة الذوبان هي طريقة Morr عام 1982 وهي تتضمن ما يلي:

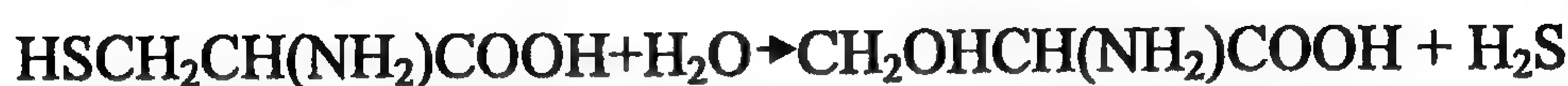
1. يذاب 1 غم بروتين في 90 مل ماء مقطر في بيكر سعة 250 مل بدرجة 23 –25 م مع تحريك بسرعة 125 دورة بالدقيقة ثم ينظم الاس الهيدروجيني مع0,1ع هيدروكسيد الصوديوم او حامض الهيدروكلوريك الى اس هيدروجيني4,7 او 7 يحافظ على الاس الهيدروجيني مع تحريك لمدة 30 دقيقة ثم نقل معلق البروتين الى دورق مدرج ثم تقدير الحجم الكلي بعد ذلك طرد مركزي بسرعة 45000 دورة بالدقيقة \ 20 دقيقة ثم تحليل الراشح لتقدير محتوى البروتين بطريقة كلداهل ثم تحسب النسبة المئوية لقابلية ذوبان البروتين والذي تساوي حجم المعلق الغروي × تركيز البروتين في الراشح × 100\وزن العينه × تركيز البروتين في العينه.
2. وضع 40 مل من 0,1 مولار كلوريد الصوديوم في 23-25 م في بيكر سعت 150 مل مع تحريك ثم تنظيم الاس الهيدروجيني للمحلول مع0,1ع حامض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم ثم اضافة 500 ملغم بروتين الى الخليط لتقليل التكتلات ويجب التحريك لمدة ساعة واحدة ثم تنقل كميا الى دورق سعة 50 مل ويكمل الحجم الى العلامة مع 0,1 مولار من كلوريد الاصوديوم ثم طرد مركزي للمعلق بسرعة 20000 ج\30 دقيقة بدرجة 23-25 م ثم تقدير محتوى البروتين بطريقة بيوريت.
3. وضع 500 ملغم من عينة البروتين في بيكر سعة 150 مل ثم يضاف لها كمية قليلة من محلول 0,1 ع من كلوريد الصوديوم مع تحريك المحتويات لتكوين عجينه مع قضيب زجاجي ثم يضاف 40 مل من محلول كلوريد الصودية العياري ثم تسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديم او حامض الهيدروكلوريك العياريه ويعرض الى طرد مركزي ومن تقدير محتوى البروتين بواسطة اما بيوريت او كلداهل.

تأثير المعاملات الحرارية على بروتينات الحليب

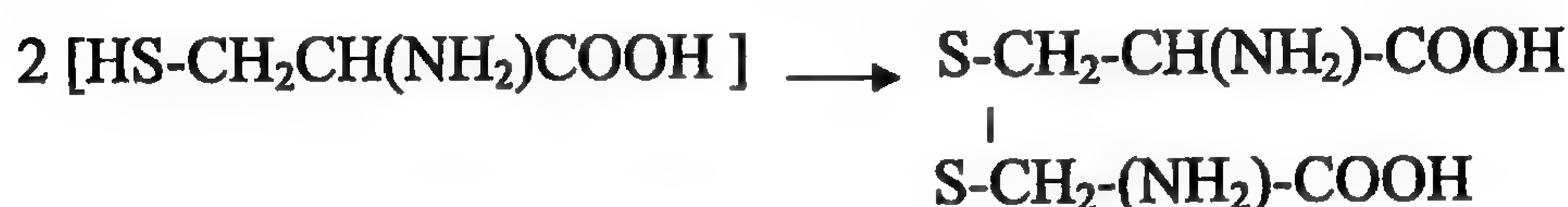
معاملة الحليب بالحرارة تزيد من حجم حبيبة الكيزين والزيادة في حجم حبيبة الكيزين له علاقة اما الى دنترة بروتين الشرش وتجمعها مع حبيبة الكيزين او الى تحويل في الموقع لفوسفات الكالسيوم فان وقت المعاملة الحرارية ودرجة الحرارة المستعمله تزيد من

حجم حبيبة الكيزين الا ان الزيادة في الحجم تتأثر في الاس الهيدروجيني بينما الخزن للحليب يسبب تغيرات في تركيب حبيبة الكيزين حيث ان الزيادة في حجم حبيبة الكيزين خلال التسخين مصحوب بزيادة كبيرة في عدد الجزيئات الصغيرة جدا وعندما تكون المعاملة الحرارية متوسطة فأن الدنترة لبروتينات الشرش تكون قليلة مقارنه الى المعاملة الحرارية المرتفعة فالبروتينات الفردية الذي تتضمن البيومين مصل الابقار، بيتا لاكتوكلوبيولين والفالاكتالبليومين تزيد من قابلية الثبات الحراري للحليب حسب التسلسل فإن دنترة بروتينات الشرش في الحليب تحدث بدرجة حرارة تتراوح بين 90-100م حيث يحصل تكوين معقد بين بيتالاكتوكلوبيولين وكابا- كيزين خلال التسخين بدرجة حرارة عالية كما يحصل تكوين معقد بين الفالاكتالبيومين وبيتالاكتوكلوبيولين حيث ان نسبة من بروتينات الشرش المدنترة ترتبط في كابا- كيزين وتترسب معه في اختبار التعكير بينما المصل غير المدنتر لا ترتبط الى الكيزين وهي تبقى في المصل اعتمادا على الوقت ودرجة الحرارة، فإن بروتين المصل المدنتر تبقى في المصل الذي يحصل ترسيبها بواسطة 2% كبريتات الامونيوم في اختبار التعكير كما تحدث سلسله معقدة من التفاعلات تعرف تفاعلات ميلارد الذي فيها يحصل تكثيف بين مجموعة الكربونيل في اللاكتوز مع المجموعة الامينية في اللايسين لتعطي لون اسمر مما تسب فقد اللايسين في الحليب مما تجعله غير متوفر غذائيا او ان اللايسين يصبح غير متوفر بسبب تحوير حراري نتيجة تكوين Lysine-alanine حيث ان المعاملات الحرارية المختلفة كالبسترة بدرجة 85 م الخاطفة او الحرارة العالية جدا لوقت قصيرة 150م لمدة 2-3 ثانية او التعقيم بدرجة 117م لمدة 15 دقيقة تؤثر على توزيع بروتينات الحليب وكمية اقسام البروتين الرئيسية في اس هيدروجيني4,6 لأن زيادة اقسام البروتين المترسبة في اس هيدروجيني 4,6 تحدث بسبب ترسيب بروتينات الحليب المتغيرة بالحرارة على جزيئات الكيزين ومن ثم ترسيبها مع الكيزين بوجود الحامض في اس هيدروجيني 4,6 فإن نسبة كبيرة من بروتينات الشرش وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولين تحرر مركبات كبريتية بشكل كبريتيد الهيدروجين حيث تظهر مجاميع السلفاهيدريل عند ارتفاع درجة الحرارة الى 75م والذي يمكن تقدير تلك المجاميع بواسطة اختبار نتروبريوسيد ويعتبر الحامض الاميني السستائيين الموجود في بيتا لاكتوكلوبيولين هو المصدر الرئيسي للسلفاهيدريل المسؤول عن الطعم المطبوخ في الحليب وفيما يلي التفاعلات الكيمياوية التي تحصل اثناء المعاملة الحرارية للحليب او تحصل نتيجة لارتفاع درجة الحرارة تغيرات في خواص الخثرة الناتجة حيث يؤدي الى تكوين خثرة طرية والتأثير المباشر للحرارة على الكيزين هو ظهور فوسفات مؤسترة وتحليل روابط الببتيد الذي تربط بين الاحماض الامينية في الكيزين حيث تسبب المعاملة الحرارية ازالة الفسفور مع تحليل روابط الببتيد اثناء المعاملة الحرارية

لكيزينات الكالسيوم والصوديوم على درجة حرارة 120 م لمدة 5 ساعات والبسترة العادية للحليب ليس لها تاثير على توزيع النتروجين في الحليب، بل المعاملة الحرارية تؤدي الى زيادة نتروجين الكيزين وزيادة البروتيوز – ببتون والنتروجين غير البروتيني والزيادة ناتجة عن تجزئة بروتينات الحليب وقد تمكن عدد من الباحثين من دراسة تاثير البسترة والتعقيم على توزيع النتروجين في الحليب (جدول –99) ففي حالة ارتفاع درجة الحرارة عن الحد اللازم سوف يكون لها



$$HSCH_2CH(NH_2)COOH + H_2O \rightarrow CH_2OHCH(NH_2)COOH + H_2S$$



$$2\,[HS\text{-}CH_2CH(NH_2)COOH] \longrightarrow \begin{array}{l} S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH \\ \quad | \\ S\text{-}CH_2\text{-}(NH_2)\text{-}COOH \end{array}$$

جدول (99) تاثير البسترة والتعقيم على توزيع النتروجين في الحليب.

النتروجين	% نتروجين في البسترة	%نتروجين في التعقيم
نتروجين كلي	0.533	0.527
نتروجين غير كيزيني	0.111	0.072
نتروجين غير بروتيني	0.030	0.040
نتروجين كلوبيولين	0.020	0.019
نتروجين كيزيني	0.423	0.455
نتروجين البيومين	0.035	–
نتروجين بروتيوز – ببتون	0.025	0.032

تأثير مباشر أو غير مباشر على بروتينات الحليب وحصول تغيرات لها علاقة بالطعم المطبوخ للحليب مع تحرير غاز كبريتيد الهيدروجين وانخفاض جهد الاكسدة والاختزال وانخفاض الشد السطحي والسبب في ذلك يعود الى دنترة بروتينات الشرش الذي تسبب تغير في قابلية الذوبان للبروتينات مما تجعل البروتينات قليلة الذوبان بالحامض عند اس هيدروجيني4,6 وفي كلوريد الصوديوم المشبع مما تترسب بروتينات الشرش مع الكيزين (جدول –100)، تستعمل درجات الحرارة للقضاء على كل البكتريا المرضية ومعظم البكتريا غير المرضية لتحسين قابلية الحفظ للحليب أو لظهور بعض الصفات نتيجة التغيرات الكيمياوية بسبب تأثير الحرارة، ودرجة الحرارة تكون منتخبة على اساس

كيمياوي ويعتبر العامل المحدد في انتخاب درجة الحـرارة في كثير مـن الاحيـان علـى اسـاس التغيرات في البروتينـات والرأي السائد هو التأثير الظاهر بـدلاً من التاثير الكيمياوي.

جدول(100) درجة الحرارة والوقت اللازم للعمليات التصنيعية للحليب ومشتقاته.

نوع المعاملة الحرارية	درجة الحرارة	الوقت اللازم
بسترة سريعة	71م	15 ثانية
بسترة بطيئة	63م	30 دقيقة
تعقيم	116-117م	15 دقيقة
تسخين اولي	88-100م	10 دقيقة
تكثيف	43 –50م	-
تجفيف بالرذاذ	71-117م	-
تجفيف اسطواني	90-132م	-

ومثال ذلك تجنب استعمال درجة حرارة اكثر مـن 63 م\30 دقيقـة اثنـاء البسـترة لان ذلك يؤدي الى دنـترة بروتينـات الشـرش وخاصـة بيتـالاكتوكلوبيولين والـذي يعتقـد بأنـه السبب في تجمع حبيبات الدهن وظهور طبقة القشطة بالحجم الطبيعي علـى فوهـة القنينـة، كما تسخن القشطة او الدهن الحر (السمنه) النـاتج عـن القشـطة المراد خزنـه لانتـاج مـواد مضـــادة للاكسـدة بسـبب تحرير مجاميع السـلفاهيدريل مـن بروتينـات الشـرش وخاصـة بيتالاكتوكلوبيولين كما تنتخب درجة الحرارة المناسبة في التسخين الاولي في صناعة الحليـب المكثف لكي تعطي لزوجة مرغوبة ومن أهم التغيرات التي تنتج من ارتفاع درجة الحـرارة وهـي انتاج غاز كبريتيد الهيدروجيـن وتكوين طعم مطبوخ وانخفاض في جهد الاكسـدة والاختزال وانخفاض الاس الهيدروجيني وتكـوين مـواد مضـادة للاكسـدة ثـم اعطـاء خثـرة طريـة خـلال صناعة الجبن.

التغيرات في بروتينات الحليب خلال المعاملة الحرارية

تعـريض الحليـب الى درجــة حـرارة عاليــة 140م\20 دقيقـة يسـبب تغيـرات فيزيوكيمياوية في الحليب مثل انخفاض الاس الهيدروجيني، ترسيب فوسفات الكالسيوم، دنترة بروتينات الشرش، تداخل بروتينات الشرش مع الكيزين، تفاعلات ميلارد، تحرير الكيزوين عن طريـق ازالـة الفسـفور، تحليـل مـائي لكابـاكيزين والتحليـل المـائي للـبروتين ثـم حصـول

تغيرات في حبيبة الكيــزين مثل طاقة زيتا، تغيرات عند اضافة الماء والتفكك والارتباط للحبيبات وهذه التغيرات قد تؤدي الى تخثر الحليب.

1) **انخفاض الاس الهيدروجيني للحليب**: يقل الاس الهيدروجيني للحليب خلال التسخين من6-5,5 وهناك علاقة عكسية بين تغيرات الاس الهيدروجيني ووقت تخثر الحليب الذي تقترح بأن التخثر الحراري هو تخثر حامضي وانخفاض الاس الهيدروجيني للحليب ناتج عن التفاعلات التالية خلال التسخين:

أ. انتاج احماض عضوية مثل حامض الفورميك من تحلل سكر اللاكتوز بالحرارة.

ب. ترسيب فوسفات الكالسيوم الاولية والثانوية بشكل فوسفات كالسيوم ثلاثية مع تحرير ايون الهيدروجين الذي تخفض الاس الهيدروجيني.

ج. تحليل الفوسفات العضوية ثم ترسيب فوسفات الكالسيوم الثلاثية مع تحرير ايون هيدروجين وهذه التفاعلات تعزى الى انخفاض الاس الهيدروجيني (50% انتاج احماض عضوية، 20% ترسيب فوسفات الكالسيوم، 30% تحليل الفوسفات العضوية) ويعتبر ايون الهيدروجين والكالسيوم الايوني من العوامل الرئيسية المحفزة للتخثر الحراري ففي أي درجة حرارة، فأن الانخفاض في الاس الهيدروجيني يتناسب عكسيا مع وقت التخثر، ارتفاع محتوى البروتين يخفض من قابلية الثبات الحراري بسبب تأثيرها على سرعة ومدى تطورالحموضة فأن تحليل اللاكتوز مسؤول عن 50% من الحموضة المتطورة والحليب الخالي من اللاكتوز اكثر ثبات من الحليب الاعتيادي، في قيم اس هيدروجيني من6,4-7,4 فأن الاوكسجين عامل اساسي في تكوين الاحماض العضوية من الحليب بسبب وجود اللاكتوز فالتغيرات في الاس الهيدروجيني للحليب بسبب تحويل في توازن فوسفات الكالسيوم الذي يحدث في اقل من خمسة دقائق فأن الاس الهيدروجيني للحليب يقل من6,7 - 5,5 خلال خمسة دقائق بدرجة 140م يستنتج من ذلك بأن الاس الهيدروجيني بدرجة 140م يكون4,9 خلال 20 دقيقة، قابلية الثبات الحراري للحليب بدرجة 140م تكون مرتفعة في قيم اس هيدروجيني منخفض، فأن تنظيم الاس الهيدروجيني للحليب الخام الى5,5 فأن الحليب يتخثر عندما يسخن الى درجة 66 م بسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم.

2) **ترسيب فوسفات الكالسيوم**: قابلية ذوبان فوسفات الكالسيوم تقل مع زيادة درجة الحرارة وزيادة الاس الهيدروجيني بدرجة 120م يحصل انخفاض حاد في قابلية الذوبان في

اس هيدروجيني 6,8 حيث يحصل ترسيب فوسفات الكالسيوم عند التسخين بشكل هيدروكسي اباتايت الذي تختلف عن فوسفات الكالسيوم الغروية الذي يعتقد بأن تكون سترات الكالسيوم، فوسفات الكالسيوم حيث ان السترات لا تترسب عند التسخين بينما فوسفات الكالسيوم تترسب بالحرارة وتصبح اقل ذوبان عند التبريد حتى في اس هيدروجيني 4,7 من فوسفات الكالسيوم الغروية عندما درجة الحرارة اكثر من 110م وعندما يبرد الحليب المسخن فأنه يصبح غير مشبع بالكالسيوم والفوسفات مما يحصل ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية لتستعيد توازنها حيث ان فوسفات الكالسيوم المترسبة بالحرارة في الحليب تكون محمية من الترسيب بواسطة الارتباط مع حبيبات الكيزين الذي تتكون على الطبقة السطحية وطبيعة هذا التفكك غير معروفة الا انه يمكن ان تكون عن طريق مجاميع كربوكسيل الذي تقلل من طاقة زيتا وامتصاص الماء.

3) **دنترة بروتينات الشرش وتداخلها مع الكيزين:** تحصل دنترة بروتينات الشرش بدرجة 90م لمدة خمسة دقائق حيث يحصل تجمع البروتينات المدنترة بالحرارة ثم تترسب الى درجة تعتمد على درجة الحرارة، الاس الهيدروجيني، ايون الكالسيوم في الحليب الذي تبقى معلقة ويحصل لها ترسيب مشترك مع الكيزين عند التحميض، التمليح، الطرد المركزي عالي السرعة، بروتينات الشرش المدنترة لا تكون محمية من الترسيب بواسطة كل الكيزينات حيث يحصل تداخل بين بيتا لاكتوكلوبيوليــن وكابا- كيزين بواسطة التداخلات بين السلفاهيدريل والكبريتيد الثنائي عندما يسخن معا في الحليب او اضافة كابا – كيزين الى بيتا لاكتوكلوبيولين المسخن اوليا، درجة الحرارة العالية من 110-140 م تسبب تلك التداخلات فأن العلاقة بين قابلية الثبات الحراري للحليب والسلوك الحراري للبيتا لاكتوكلوبيولين تتأثر بواسطة الاس الهيدروجيني وتركيز ايون الكالسيوم ولا يحصل تداخل بين الفا لاكتالبيومين وكابا – كيزين عند التسخين، بل يحصل تداخل بين الفاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبيولين.

4) **تفاعلات ميلارد:** تحدث التفاعلات اللونية عند تسخين الحليب بدرجة حرارة 140م حيث تقل قابلية ارتباط الصبغة للحليب المسخن لمدة 20 دقيقة بدرجة 140م في اس هيدروجيني 7,2 و6,7 حوالي 15%، 25% على التوالي حيث يحصل تداخل اللايسين مع اللاكتوز مما يقلل من توفر اللايسين في الحليب المسخن لأن المجموعة الامينية للايسين تتداخل مع المجموعة الالديهايدية في اللاكتوز فأن تحوير اللاكتوز يثبط المرحلة الثانية من تخثر الحليب بالمنفحة، الالديهايدات تزيد قابلية الثبات الحراري للحليب فالحليب الخالي من اللاكتوز يتخثر بسرعة انخفاض الاس الهيدروجيني واضافة

5% لاكتوز، 5% سكروز للحليب الخالي من اللاكتوز فإن تفاعل ميلارد ليست له تأثير على تخثر الحليب بالحرارة.

5) **تحوير الكيزين او التغيرات الحرارية في الكيزين:** بسبب فقد التركيب الثانوي والثلاثي للكيزينات، فأنها لا تعاني دنترة، بل يطرأ عليها تغيرات تؤدي الى ازالة الفسفور، تحليل مائي للكابا كيزين ثم تحليل مائي للبروتين.

أ. **ازالة الفسفور:** درجة الحرارة 120م\5 ساعات تسبب نزع كامل للفسفور من الكيزينات وتسبب ازالة 50% من الفسفور بدرجة 120 م لمدة ساعة واحدة، كيزينات الكالسيوم تكون اكثر مقاومة للحرارة حيث يحصل فقد 80% من الفسفور بدرجة 120م\5 ساعات فإن تكوين نتروجين ذائب في ثلاثي كلورو حامض الخليك اقل سرعة من تحرير الفسفور بمقدار حوالي 20% من النتروجين الكلي الذي يكون ذائب بدرجة 120م\5 ساعات فإن زيادة الفسفور الذائب في ثلاثي كلورو حاكمض الخليك لا يكون بسبب التحلل المائي للبروتين، الكيزين منزوع الفسفور اكثر تغير بالحرارة من الكيزين وله القدرة اقل للارتباط بالكالسيوم، فإن ازالة الفسفور من الكيزين اقل من كيزينات الصوديوم الى 12% في 90 دقيقة بدرجة 120م و18% في 30 دقيقة بدرجة 120 م فالازالة الحرارية للفسفور من كيزينات الصوديوم والحليب الفرز تعتمد على الاس الهيدروجيني من 6 0- 7 فالتركيز يزيد سرعة ازالة الفسفور بينما التسخين الاولي لا يؤثر على سرعة ازالة الفسفور للحليب غير المركز، بل تقل سرعة الازالة للحليب المركز ويحصل نزع الفسفور من الفا وبيتا كيزين بدرجة متساوية كما ان ازالة الفسفور تقلل شحنة البروتينات مما تسبب تخثر حراري للحليب وتقل قابلية ثبات الكيزين إلى الكالسيوم الايوني بواسطة الازالة الكيمياوية للفسفور من الفا كيزين وليست من كابا كيزين.

ب. **التحلل المائي للبروتين:** تعريض الحليب الى المعاملة الحرارية العالية لوقت طويل يسبب تشقق اواصر الببتيد للبروتين مما يؤدي ذلك الى تكوين نتروجين غير بروتيني يزداد مع طول الوقت ويحصل تحويل 10-20% من النتروجين الكلي الى نتروجين غير بروتيني بعد مرور 5 ساعات بدرجة 120م او 6 دقيقة بدرجة 135م وطبيعة التحليل المائي للبروتين غير معروفة فالببتيدات المتكونه تشابة ماكروببتيد الناتج عن كابا- كيزين بواسطة المنفحة وهذه الببتيدات تشتق من الكيزين الكلي او من كابا كيزين المعزول عند التسخين بدرجة 120م\20 دقيقة فالببتيدات المتحررة بالحرارة تملك نسبة كربوهيدرات الى نتروجين منخفضة تسبب تحرير الكربوهيدرات

خلال التسخين وتكوين حامض السياليك الذائب في 12% ثلاثي كلوروحامض الخليك عند التسخين يكون طردي مع درجة الحرارة العالية لغاية 90% تحلل مائي و20-3% من كابا كيزين المتحلل في نقطة التعادل الكهربائي وقابلية كابا- كيزين لتثبيت الفا-اس-1- كيزين تجاه الكالسيوم الذي يتحطم بواسطة التسخين بدرجة 100 م\5 دقيقة بسبب تجمعات الجزيئة الذي تحدث بدرجة 90م.

6) التغيرات في التركيب الحبيبي للكيزين:

أ. تجمع وتفكك حبيبات الكيزين: الحاله الحبيبية للكيزين في الحليب تتغير بالمعاملة الحرارية العالية ثم تسلسل الخزن الا ان البعض الاخر يشير الى التجمع الحبيبي او تفكك وتجمع الحبيبات فالانتشار الحبيبي بسبب ازالة الكالسيوم الغروي بواسطة السترات الذائبة الذي يعادل بواسطة الكالسيوم الذائب. كابا-كيزين يمثل 40% من الكيزين الذائب عند تسخين الحليب بدرجة 135-140 م\15 ثانية الى 4 دقائق فأن تفاعلات البروتين الداخلية والذوبان للكالسيوم الحبيبي مسؤول عن التفكك الحبيبي وزيادة النتروجين الذائب عند تسخين الحليب بدرجة 140م الا ان التاثير يعتمد على اس هيدروجيني6,5 ويزداد النتروجين المترسب عند التسخين مع ارتفاع الاس الهيدروجيني.

ب. طاقة زيتا: ان اهمية طاقة زيتا مع ارتباط الماء في قابلية ثبات الحبيبة عامل مهم لقابلية الثبات الحراري، تحليل كابا كيزين بواسطة المنفحة يخفض من طاقة زيتا للحبيبات ويؤدي الى تخثر الحليب بسبب قوى فان در فال وهناك عدد من التغيرات في الحليب تحدث عند التسخين بدرجة حرارة عالية الذي تؤدي الى انخفاض طاقة زيتا هي التحليل المائي لكابا كيزين وازالة الفسفور من الكيزين وانخفاض الاس الهيدروجيني وترسيب فوسفات الكالسيوم وتفاعلات ميلارد ولا يمكن قياس طاقة زيتا بواسطة تقدير درجة الحرارة مما تحدث زيادة قليلة او انخفاض في طاقة زيتا الذي تزداد عند التسخين فأنه يقل الاس الهيدروجيني للحليب خلال التسخين، ففي اس هيدروجيني ثابت فإن طاقة زيتا تزداد الا ان التخثر الحراري لحبيبة الكيزين لا يكون بسبب تعادل الشحنات، بل من المحتمل بسبب تداخلات فان در فال او المجاميع المحبة للدهن وهي التي تعزى الى عملية التخثر الحراري.

ج. ارتباط الماء: ارتباط الماء يعتمد على طاقة زيتا، فالعلاقة الموجبة بين وقت تخثر الحليب وامتصاص الكيزين للماء فان هناك تغير في امتصاص الماء مع تغيرات طاقة

زيتا فالدرجة العالية لامتصاص الماء هي 2 غم ماء/غم بروتين وتعتمد على طريقة التقدير وكذلك الدرجة العالية من طاقة زيتا السالبه وهي تقريبا –18 فولت والذي تلعب دوراً مهماً في وصف الية التخثر الحراري مع التغيرات في تركيب حبيبات الكيزين وصفاته السطحية.

تأثير الحرارة على بروتينات الحليب

يتعرض الحليب المستعمل لصناعة بعض منتجات الالبان مثل الحليب المنكثف، الحليب المبخر والحليب المجفف الى معاملات حرارية تختلف من منتوج لاخر وهي من الخطوات الاساسية في صناعة تلك المنتجات حيث تطرأ تغيرات على بعض مكونات الحليب بفعل المعاملة الحرارة واكثر مكونات الالبان عرضة هو بروتين الحليب اعتمادا على طبيعة الحرارة الذي تعرضت لها بروتينات الحليب مثا ازالة الفسفور من الكيزين ودنترة بروتينات الشرش وتداخل منتخب بين البروتينات واللاكتوز وتداخل بين الكيزين وبروتينات الشرش وزيادة قابلية ثبات وكذلك التغيرات العكسية المؤدية الى تخثر الحليب.

أ. تأثير الحرارة على الكيزينات: الكيزين هو بروتين الحليب الاساسي الذي يكون اكثر مقاومة للمعاملات الحرارية وخاصة الدنترة فان تغيرات حبيبة الكيزين هي طبيعية في الحليب عندما الاس الهيدروجيني 4,6 وهي نقطة التعادل الكهربائي للكيزين فأن الصفات الضوئية للكيزين لا تتغير بالمعاملة الحرارية وهناك من العوامل التي تؤثر على الكيزين تجاه قابلية الثبات الحراري للمعاملة الحرارية باستعمال كيزينات الكالسيوم فإضافة كلوريد الكالسيوم يخفض اللزوجة وربما يسبب تجمع الكيزين وتسخين كيزينات الكالسيوم الى 90م لمدة ساعة لا يغير من اللزوجة عندما تركيز الكالسيوم لا يزيد عن0,012 مولار وزيادة اللزوجة بسبب تكوين راسب غروي من الكيزين الذي يذوب جزئيا بدرجة الحرارة المنخفضة ومن العوامل الاخرى المؤثرة على الترسيب هي وقت التسخين، التحريك، الحرارة بعد التسخين وتحدث اعادة ذوبان راسب الكيزين عندما يعرض الى تسخين بوجود كلوريد الكالسيوم، الصوديوم والسترات وليس الفوسفات وزيادة الفوسفات والسترات يزيد ترسيب الكيزين بواسطة كلوريد الكالسيوم وليس الحرارة ومن ثم تأثير تركيزايون الكالسيوم والهيدروجين، درجة الحرارة والعوامل الاخرى على تجمع الكيزين، درجة الحرارة الاساسية لسرعة التجمع للكيزين عالية وتجمع الكيزين بواسطة الكالسيوم تزداد بسبب ازالة ثبات البروتين بواسطة نشاط المنفحة لبعض باراكيزين الذي يكون اقل ثبات فأن تركيز منخفض

من كلوريد الصوديوم الذي يزيل ثبات كيزينات الكالسيوم، يقل تفكك الفا كيزين وكابا كيزين بواسطة ترسيب الفا اس كيزين المتفكك بواسطة كلوريد الكالسيوم الذي يزداد مع انخفاض درجة الحرارة من 30-70م وزيادة بسبب اضافة كلوريد الصوديوم، المعامله الحرارية لها تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية لمكونات الحليب حيث تتأثر قابلية ذوبان كيزينات الحبيبة بواسطة طريقة ودرجة المعاملة الحرارية بسبب تداخل بين بروتينات الشرش والكيزين بسبب تشقق اواصر الفوسفات والببتيد مع تحرير مركبات الفوسفات غير العضوية من الكيزين حيث يحصل تغير تركيبي في محتوى الدهن ومحتوى المواد الصلبة الكلية ، وجود ايونات السترات او الفوسفات في الحليب او استعمال 1% محلول من الكيزين في اس هيدروجيني 6,3 ، يحتوي كلوريد الكالسيوم الذي يؤثر على قابلية ثبات معقد الكيزينات في الحليب وهي السبب في تجمع الكيزينات وتخثر الحليب بالحرارة حيث يحصل تغير ثانوي في النتروجين غير البروتيني خلال البسترة أو التعقيم للحليب بدرجة حرارية عالية ووقت قصير ويحصل تحليل الفا كيزين اكثر من بيتا كيزين مع تحرير نتروجين بمعدل 5% في 20 دقيقة بدرجة 135م و 15% في وقت 6 دقيقة كما يشير بان الفا -اس - كيزين وكابا كيزين تكون اكثر حساسية من بيتا كيزين كما يحدث تركيب هلامي للبروتين في الحليب عندما يسخن بدرجة 55-95م\30 دقيقة او لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة منخفضة وزيادة النتروجين الذائب باستعمال 5% ثلاثي كلورو حامض الخليك فالمعاملات الحرارية تسبب تحلل مائي للكيزين ينتج نتروجين وفسفور وانه يسبب تحرير 15% من النتروجين بدرجة 120م\5 ساعات وازالة الفسفور كليا لكيزينات الصوديوم و 85% من الفسفور في كيزينات الكالسيوم وتخثر محلول 3% كيزينات الكالسيوم في اس هيدروجيني6,8 المسخن بدرجة 90 – 110 م مصحوب بازالة فسفور من الكيزين فأن التخثر وتحرير الفوسفات والتفاعلات الذي لها علاقة ببعضها البعض الاخر وسرعة التفاعل لازالة الفسفور والتخثر تزداد لكل 10م وسرعة تحرير الفسفور تكون متماثله لالفا وبيتا كيزينات وتعتمد على الاس الهيدروجيني من 6-7 وتركيب الحليب يزيد من سرعة ازالة الفسفور بينما التسخين الاولي بدرجة 90 م\10 دقيقة يقلل من سرعة ازالة الفسفور بمعدل 20-25% وتحصل زيادة في نتروجين غير البروتيني في الحليب المعقم بطريقة الحرارة العالية والوقت القصير خلال الخزن بسبب تحطيم تدريجي لبيتا كيزين اكثر زيادة تحدث بدرجة حرارة خزن الحليب 37م واستعادة نشاط البروتيز المخصص لبيتا كيزين في الحليب يسبب تحلل مائي وزيادة نشاط الفوسفاتيز القلوي بعد تعقيم الحليب الكامل بدرجة 114م\7 ثانية الذي تعتمد على

وجود الكيزين ولا يمكن استعادة نشلط اللايبيز في الحليب بعد التعقيم الا انه يحدث فقط مع البروتيز بسبب الارتباط المعين بين الانزيم وبيتا كيزين مما يزيد مقاومة الدنترة، تسخين الحليب من 50-60 م ثم تبريد الى 3 م فان اللزوجة لكيزينات الصوديوم والكالسيوم مع وجود كالسيوم مضاف بتركيز 0,12 مولار الذي تزداد مع زيادة درجة الحرارة بسبب تكوين راسب غروي من الكيزين وتحصل زيادة اللزوجة عندما يترك الحليب بدرجة 25م لمدة 1-3 ساعات وازالة الفسفور بالحرارة ناتجة عن تسخين 3% من الفا وبيتا كيزين بدرجة 145م وتحرير الفوسفات غير العضوية من فوسفات الكيزين، تسخين الحليب الفرز بدرجة 110 و140م يسبب ازالة الفسفور من الكيزين وتحرير الفسفور، تركيز الحليب الفرز يزيد من سرعة ازالة الفسفور من الكيزين ويحصل تفكك معقد الفا كيزين الى الفا – اس – كيزين وكابا كيزين بدرجة 45 و54م كما تحصل تغيرات في الفا كيزين بدرجة 10- 80م في اس هيدروجيني 6,95 او تسخين كابا كيزين بدرجة 120م لمدة 20 دقيقة يسبب تكوين كيزينوكلايكوببتيد وهناك طرق مختلفة لتقدير التغيرات في الحجم والشكل والتركيب الكيمياوي خلال التسخين حيث ان تسخين الحليب يؤدي الى ارتباط فوسفات الكالسيوم وبروتينات الشرش مع الكيزينات بدون أي تغيرات في الشكل والحجم وكثافة الالكترونات لحبيبات فوسفات الكالسيوم فأن الطبيعة الكيمياوية لبروتينات الشرش المدنترة بفعل الحرارة وارتباطها مع حبيبات الكيزينات تسبب ظهور طعم في الحليب وتشير تلك الدراسات بأن تجمع البروتين في الشرش المسخن يؤدي الى:

1. دنترة بروتينات الشرش من خلال تفاعلات مجموعة الثايول – الكبريتد الثنائي، الهيدروجين واواصر الهيدروجينية.
2. تجمع الكيزينات لتكوين جزيئات بروتينية يمكن ترسيبها بالطرد المركزي.
3. تجمع كلي للبروتينات بوجود ايونات الكالسيوم.

ب. **تأثير الحرارة على بروتينات الشرش:** الدنترة هي صفة مهمة في بروتينات الشرش في الحليب الذي تسبب تغير في الصفات الفيزيوكيمياوية دون تغير في الوزن الجزيئي والذي لا يمكن ارجاعها الى حالتها الطبيعية مما تفقد خاصية الذوبان المصحوب بتغيرات كيمياوية في تركيب البروتين وخاصة تركيب بيتا والفا الحلزوني او اواصر الكبريتيد الثنائية في بروتينات الشرش مما تؤدي عملية الدنترة الى تحطيم الروابط الببتيدية بين البروتينات وتحدث تلك الظاهرة نتيجة عوامل فيزياوية كالحرارة،

الموجات الصوتية، القوى السطحية، الضغط، الاشعة فوق البنفسجية، الاشعاع الايوني او نتيجة معاملة البروتينات مع المذيبات العضوية مثل الكحول، الاسيتون او تعريض الحليب الى ظروف مختلفة من العوامل الفيزياوية والكيمياوية معا، بروتينات الشرش اكثر مكونات الحليب تأثيراً تجاه الدنترة الحرارية فالدنترة الحرارية لبروتينات الشرش تسبب تغيرات مثل الطعم المطبوخ، زيادة قابلية الثبات الحراري مقاومة لتخثر الحليب بالمنفحة وهذه التغيرات لها تأثير على عمليات تصنيع الحليب بسبب الترسيب المشترك لبروتينات الشرش مع الكيزين في نقطة التعادل الكهربائي (جدول –101).

جدول (101) تباينات التوزيع والتغير الحراري لبروتينات الشرش في الحليب التجاري

البروتين (ملغم \ مل)	المدى	المعدل
	نتروجين بروتيوز – ببتون	بطريقة رولاند
بروتين كلي	0.82-1.48	1.04
بروتين متغير بالحرارة	0.60-1.10	0.76
	نتروجين بروتين شرش بطريقة	هارلاند واشورن
بروتين كلي	0.62-0.91	0.76
بروتين متغير بالحرارة	0.55-0.85	0.66
سلفاهيدريل	0.19-0.44	0.30
نتروجين كيزين	0.49-6.2	4.31
نتروجين غير بروتيني	0.23-0.42	0.31
نتروجين بروتين كلي	0.52 –7.28	5.35
نتروجين كلي	4.82-7.70	5.66
مواد صلبه لادهنية %	8.11-10.55	9.25

الدنترة الحرارية للحليب الفرز بدرجة 70 م لمدة 30 دقيقة تسبب دنترة 6% من الفا لاكتالبيومين و32% من بيتا لاكتوكلوبيولين و22% من البيومين المصل، 89% من الكلوبيولينـــت المناعية الذي تمثل 29% من بروتينات الشرش الكلية فان الفا لاكتالبيومين اكثر مقاومة تجاه الحرارة عندما يقارن مع المكونات الاخرى بينما البروتيوز – ببتون لايطرأ علية دنترة خلال عمليات التصنيع عندما يقارن مع الدنترة النسبية لبروتينات الشرش ، الفا لاكتالبيومين في الحليب يستطيع ان يقاوم التسخين بدرجة 77م \ 30 دقيقة وهي كافية لدنترة بروتينات الشرش حيث تحصل دنترة كلية لبروتينات المصل والكلوبيولينات المناعية ، كما تحصل دنترة كلية لبروتينات الشرش بدرجة 96 م الا ان

اضافة كالسيوم او نتروجين –اثيل امين الذي تقلل من تجمع بروتينات الشرش وبوجود الكالسيوم الايوني فان الفا لاكتالبليومين لا يتخثر بدرجة حرارة لغاية 160م كما تسبب الحرارة دنترة الاشكال الوراثية للبيتا لاكتوكلوبيولين، فأن حساسية الاشكال الوراثية للدنترة الحرارية تكون على النحو التالي بيتا لاكتوكلوبيولين A < B < C، تكون بروتينات الشرش حوالي 0,6% من مكونات الحليب و20% من بروتينات الحليب الكلية ,تركيب بروتينات الشرش مبني على اساس الفصل الكهربائي وهو 55% بيتالاكتوكلوبيولين و12% الفالاكتالبيومين و10% بروتيوز – ببتون ومن 10-15% كيزين والمتبقي متكون من كلوبيولينات وانزيمات وهي اكثر تباين من الكيزين تجاه الحرارة وتتاثر بمرحلة الحلب فعند دنترتها تفقد قابلية ذوبانها في نقطة التعادل الكهربائي او المجاميع الملحية او عندما يحصل لها ترسيب مشترك مع الكيزين بسبب التغير في التركيب الثانوي والثلاثي بسبب الدنترة او تجمع البروتينات الذي تؤدي الى التخثر وهذه التغيرات تطرأ على بيتا لاكتوكلوبيولين ويحصل له تفكك من ثنائي الجزيئة 36000 الى احادي الجزيئة 18000 حيث يزداد البروتين الاحادي الجزيئة مع زيادة درجة الحرارة من 20-45 م حيث تحصل تغيرات عكسية بدرجة 45م الا ان ارتفاع درجة الحرارة ثم انخفاضها تسبب تغيرات غير عكسية وهذه التغيرات العكسية تنتج مركبين احدهما كبير في الحجم لا يملك جسور سلفاهيدريل وذو معامل ترسيب 29 واخر صغير الحجم ويملك جسور سلفاهيدريل مع معامل ترسيب 3,7 (جدول –102).

جدول (102) تجمع الاشكال الوراثية من بيتالاكتوكلوبيولين خلال المعاملة الحرارية.

الشكل الوراثي	% تجمع غير متضمن S-S/SH	% تجمع متضمن S-S/SH
A	37	63
B	55	45
C	72	28

تختلف الاشكال الوراثية في حساسيتها للحرارة او الدنترة الحرارية والاكثر ثبات تجاه الحرارة هو الشكل A ثم الشكل B وأخيراً الشكل C حيث يكون الشكل B اقل ثبات من الشكل A ولا توجد اختلافات في قابلية الثبات الحراري بين الشكل A والشكل AB حيث ان فقد قابلية الذوبان في بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة عند تحميض او تشبع بواسطة كلوريد الكالسيوم، تسخين الحليب بدرجة 77,5م لمدة ساعة او 80 م لمدة 30 دقيقة او 90م لمدة 5 دقيقة تسبب دنترة كاملة لبروتينات الشرش فالدنترة تزيد من نشاط

المجاميع الناتجة عن تحويرات تركيبية لجزيئة البروتين ويعتبر تنشيط مجموعة السلفاهيدريل احد التغيرات الكيمياوية المصاحبة للدنترة وان كل بروتين ثنائي الجزيئة ذو وزن جزيئي 36000 يملك اثنان من مجاميع السلفاهيدريل واربع روابط كبريتيد ثنائية S– S حيث يحصل تنشيط مجموعة السلفاهيدريل بواسطة الحرارة له علاقة بالطعم المطبوخ والصفات الخاصة بالتجمع مع الكيزين وفقد الاوكسجين حيث ان المجاميع تكون غير فعالة في الحالة الطبيعية للحليب الا انه يزداد نشاطها بعد مرحلة الدنترة الاولية بسبب الحرارة، اليوريا، الكوانيدين أو قلوي في اس هيدروجيني 12ومرحلة الدنترة الاولية تؤدي الى تشقق مجاميع الكبريتيد الثنائية وترسيب او تجميع بيتالاكتوكلوبيولين فالدنترة الحرارية تعتمد على الاس الهيدروجيني ووجود ايون الكالسيوم فأن انخفاض تركيز ايون الكالسيوم يتطلب ترسيب بيتالاكتوكلوبيولين عند انخفاض الاس الهيدروجيني حيث يتداخل الكالسيوم مع مجاميع الكربوكسيل ذو الشحنه السالبة على البروتين مما يقلل الشحنات الى الصفر مما يسبب ترسيب البروتين كما يحصل ترسيب الفالاكتالبيومين بوجود المغنيسيوم، الباريوم بعد تسخين الحليب الى 150م فالبروتينات تكون ثابته في اس هيدروجيني يتراوح بين 4-8 بدرجة حرارة منخفضة ومن اهم تاثيرات الدنترة على البروتين هي انخفاض قابلية الذوبان، زيادة قوة الانحراف الضوئي، فقدان قابلية التبلور، عدم تجبن الحليب بالمنفحة، ترسيب مشترك لبروتينات الشرش مع الكيزين وتداخل بيتالاكتوكلوبيولين مع كابا كيزين ثم زيادة فعالية مجاميع السلفاهيدريل مع تحرير كبريتيد الهيدروجين وتكوين طعم مطبوخ.

قابلية الثبات الحراري

تعتبر قابلية الثبات الحراري صفة مهمة في عمليات التصنيع للحليب وصناعة منتجات الالبان المركزة وحليب الجاموس يملك قابلية ثبات حراري اقل من حليب الابقار وصناعة بعض منتجات الالبان مثل الحليب المبخر والمكثف والمعقم تواجه مشكلة بسبب انخفاض قابلية الثبات الحراري وتقدر قابلية الثبات الحراري للحليب من تسخين عينه قليلة من الحليب غالبا ما تكون 1 مل في انبوبة مغلقة موضوعة في حمام مائي مسيطر علية بواسطة محرار بدرجة 140م، اجريت الدراسات حول قابلية الثبات الحراري للحليب وعلاقتها بالتباينات في التركيب الكيمياوي وخاصة تركيز املاح الحليب، ان لوقت تخثر الحليب علاقة مع تركيز الايونات الموجبة الثنائية مثل ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم والموجبة مع تراكيز الايونات السالبة الشحنه مثل الفوسفات والسترات فأن وقت تخثر الحليب له علاقة مع التغيرات في الاس الهيدروجيني القريب من6,7 ويزداد وقت تخثر الحليب

مع الاس الهيدروجيني من 6,4-6,7 وينخفض وقت تخثر الحليب مع اس هيدروجيني اقل من6,4.

العوامل المؤثرة على وقت تخثر الحليب

1. ايون الكالسيوم يقلل من وقت التخثر.
2. السترات ومتعدد الفوسفات تزيد من قابلية الثبات الحراري.
3. بيتا لاكتوكلوبيولين والفا – اس-1- كيزين تزيد من قابلية ثبات حبيبات الكيزين في اس هيدروجيني من 6,4-6,7 الا انها تقل في اس هيدروجيني من6,7-7.
4. اضافة كابا- كيزين الى الحليب يزيد من قابلية ثبات الحليب في اس هيدروجيني في اقصى مدى لوقت تخثر الحليب.
5. اختزال مستوى فوسفات الكالسيوم الغروية تزيد من قابلية ثبات الحليب في منطقة اقصى وقت لتخثر الحليب.
6. التباينات الطبيعية في وقت تخثر الحليب يسبب التباينات في تركيز اليوريا الطبيعية بسبب التغيرات في تغذية الحيوان.

العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري لبروتينات الحليب

1) **تأثير بيتالاكتوكلوبيولين:** له تأثير رئيسي على الثبات الحراري للحليب، فأن وقت تخثر الحليب للكيزين الخالي من بروتينات المصل يزداد مع زيادة الاس الهيدروجيني، فإنه عند اضافة بيتالاكتوكلوبيولين الى الكيزين الخالي من بروتينات المصل يزيد ثبات الحليب في اس هيدروجيني يتراوح بين6,5-6,7 الا انه يقل الثبات في القيم القاعدية، فان بيتا لاكتوكلوبيولين له القدرة لزيادة حساسية الكيزين للثبات الحراري ولكن تثبيط التأثير بواسطة التداخل بين الرابطة للكبريتيد الثنائي بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين الذي تكون مسؤولة عن اقصى الثبات الحراري للحليب الا ان تلك التداخل لا يحصل في اس هيدروجيني 6,9 الذي تكون مسؤوله عن ادنى الثبات الحراري.

2) **بروتينات المصل الاخرى:** الفا لاكتالبيومين له نفس تأثير بيتا لاكتوكلوبيولين على الثبات الحراري ومع ان الفا لاكتالبيومين خالي من مجموعة السلفاهيدريل الا انه يحتوي اربع مجاميع كبريتيد ثنائية لكل مول مما تكون معقدات متداخله مع بيتا لاكتوكلوبيولين عن طريق الكبريتيد الثنائي فإضافة البيومين المصل الى الكيزين الخالي من بروتين المصل يسبب انخفاض في قابلية الثبات الحراري حيث تعتمد على

كمية المصل المضاف في اس هيدروجيني يتراوح بين 6,4-7,2 كما ان البيومين المصل يزيل ثبات الحليب الا ان اضافة كمية قليلة من اللايزوزيم 0,5 ملغم لكل مل حليب يقلل الثبات في قيم اس هيدروجيني اعتمادا على اللايزوزيم المضاف.

3) **كابا كيزين:** اضافة كابا-كيزين حليب الجاموس الى الحليب الفرز للجاموس يزيد من قابلية الثبات الحراري بينما اضافة الفا- اس- كيزين ، بيتا- كيزين يقلل من قابلية الثبات الحراري لأن المعاملة الحرارية تسبب نزع الفسفور من الكيزين في اس هيدروجيني من6,4-6,7 الذي يقلل من الاس الهيدروجيني مع قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس ويلعب دوراً مهماً في التداخل مع بيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر على قابلية الثبات الحراري للحليب فأن الحليب من نوع A يتحول الى حليب من نوع Bعند اضافة كابا كيزين وكذلك النوع B يتحول الى نوع A بواسطة اضافة كلوريد الصوديوم الذي يزيل كابا كيزين الحبيبي او زيادة محتوى بيتا لاكتوكلوبيولين فأن زيادة محتوى كابا كيزين السطحي اكثر ثبات من الحليب ذات الجزيئات الكبيرة ويمكن السيطرة على قابلية الثبات الحراري للحليب بواسطة السيطرة على كابا- كيزين السطحي وبيتالاكتوكلوبيولين الموجود.

4) **فوسفات الكالسيوم الغروية:** فوسفات الكالسيوم الغروية عامل مهم في ثبات حبيبة الكيزين فإن ازالة فوسفات الكالسيوم الغروية يسبب تغير في صفات الحبيبة من ضمنها زيادة قابلية الثبات الحراري فازالة فوسفات الكالسيوم الغروية تزيد من قابلية الثبات الحراري للحليب في كل قيم الاس الهيدروجيني من 6-7 وكذلك ازالتها تزيد الثبات الحراري في او تحت اقصى اس هيدروجيني الا ان ازالة 60% منها يجعل الكيزينات غير ثابته لكل القيم من الاس الهيدروجيني اكثر من 7ولا يزيد الثبات في القيم المرتفعة.

5) **التسخين الاولي:** التسخين الاولي للحليب بدرجة حرارة 80م، 90 م، 120م بوجود الالديهايدات والسكر تزيد من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس واقصى ثبات حراري لحليب الجاموس المركز هو عند التسخين الاولي بدرجة 80 م وتسخين الحليب بدرجة 100م لمدة 5 دقيقة قبل التركيز والتعقيم له تأثير مثبت على الحليب خلال عمليات التصنيع لانه يسبب دنترة بروتينات الشرش ثم ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية لتقليل التغيرات التي تحدث في عمليات التعقيم، التكثيف والتركيز ويحصل تأثير اقل بدرجات الحرارية العالية والوقت القصير فأن الثبات الحراري لحبيبات الكيزين الخالية من بروتينات الشرش تكون منخفضة نسبيا ولا يتاثر بواسطة التسخين الاولي في مدى 70 – 120م\10 دقيقة، اضافة بروتينات الشرش الى

الكيزين يزيد قابلية الثبات الحراري خلال التسخين الاولي الا ان التأثير اقل بعد التسخين الاولي بدرجة 85 –90 م، تسخين الحليب غير المركز بدرجة 90 م لمدة 10 دقيقة قبل تقدير قابلية الثبات الحراري يقلل من قابلية الثبات الحراري للحليب بسبب تحويل الاس الهيدروجيني الطبيعي وتتأثر قابلية الثبات الحراري فقط قليلا او لا تتأثر اطلاقا فأن الحليب المسخن اوليا قبل التركيز تزداد قابلية الثبات الحراري له وطرق التسخين الاولي المختلفة مثل 90 م لمدة 10 دقيقة، 120م لمدة 2 دقيقة او 140م لمدة 5 ثانية لها تأثير على قابلية الثبات الحراري بسبب التغيرات الآنفة الذكر.

6) **التركيز**: حليب الجاموس المركز اقل ثبات من حليب الابقار المركز، تركيز حليب الجاموس ناتج عن انخفاض في الاس الهيدروجيني وفي نسبة الكالسيوم والمغنيسيوم والفوسفات وحامض الستريك في الحاله الذائبة ويزيد في معدل الكالسيوم\الفوسفات والكالسيوم مع المغنيسيوم\الفوسفات مع السترات، اضافة الكيزين الحامضي يزيد من وقت التخثر الحراري للحليب المركز للجاموس واضافة الكيزين يسبب تحويل المغنيسيوم والفوسفات من الحاله الذائبة الى الحاله الغروية في الحليب المركز، اضافة السكر والالديهايد واليوريا تسبب زيادة في قابلية الثبات الحراري للحليب المركز\المعقم لحليب الجاموس، قابلية ثبات معقد فوسفو كيزينات الكالسيوم للعوامل المخثرة مثل الحرارة، المنفحة، الايثانول تقل بسرعة عند التركيز لأن التركيز يزيد تلاصق حبيبات الكيزين ثم يسبب دنترة بروتينات الشرش ثم ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية الذي تسبب انخفاض في الاس الهيدروجيني للحليب الذي يؤثر على قابلية الثبات الحراري الا ان اضافة بيتا لاكتوكلوبيولين له تأثير على قابلية الثبات للحيب المركز، يمكن تركيز الحليب بواسطة التبخر الحراري الذي يقلل من قابلية الثبات الحراري للحليب مثل تركيز الحليب الفرز المركز الذي يحتوي 18% مواد صلبة تتخثر بدرجة 130م لمدة 10 دقائق وقابلية ثبات المركز تتأثر بواسطة الاس الهيدروجيني الا ان قابلية الثبات تبقى منخفضة في قيم الاس الهيدروجيني فوق 6,8 اما التركيز بالترشيح الفائق له تأثير قليل على وثت تخثر الحليب مقارنه مع التبخير الحراري بسبب التركيز المنخفض للاملاح الذائبة.

7) **تأثير الاس الهيدروجيني**: تعتمد قابلية الثبات الحراري على الأس الهيدروجيني وان اقصى قابلية ثبات حراري للحليب تحدث بين اس هيدروجيني من 6,5-6,6 مع اقل قابلية ثبات حراري بدرجة 7م وسبب التباين في قابلية الثبات الحراري تعود الى التباينات الفصلية وتخفيف الحليب مع الماء المقطر بنسبة 1:3 ينتج عن زيادة كبيرة جدا في قابلية الثبات الحراري.

8) تأثير المواد المضافة: تستعمل المواد المضافة من اورثوفوسفات والسترات تجاريا لزيادة قابلية الثبات الحراري للحليب المركز بسبب كلبجة الكالسيوم وهناك العديد من المركبات الذي تزيد من قابلية الثبات الحراري مثل الكربونيلات المختلفة مثل ثنائي الخلات ومواد التنظيف الايونية وبعض المواد المضافة المسموح استعمالها واستعمال اليوريا الذي لها تأثير رئيسي على قابلية ثبات الحليب غير المركز والمواد المضافة الذي لا تثبت الحليب المركز بل تزيد من عيوب الكربونيلات.

أ. الملح: تعتبر موازنة الملح من العوامل المهمة في قابلية الثبات الحراري للحليب، فأن الفوسفات والسترات تحسن من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس بينما الكالسيوم والمغنيسيوم لها تأثير على ازالة الثبات الحراري للحليب فأن اضافة كلوريد الكالسيوم وكلوريد الصوديوم وفوسفات البوتاسيوم تقلل من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس وتزداد قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس اما باضافة الفوسفات او السترات بينما تقل باضافة ايون الكالسيوم او استعمال 15% من الكالسيوم بواسطة الصوديوم.

ب. الالديهايدات والسكريات: اضافة السكر مثل الرايبوز و 2-deoxyribose واريثروز والالديهايدات مثل الكلسيرالديهايد و glycoaldehyde , glyoxyl تزيد من قابلية الثبات الحراري في حليب الجاموس، الكلسيرالديهايد والرايبوز منزوع الاوكسجين في ذرة الكربون الثانية تحسن من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس في اس هيدروجيني 6,8 ولا تؤثر في اس هيدروجيني اقل من 6,7، الزيادة في قابلية الثبات الحراري عند اضافة الالديهايد والسكر في الحليب بسبب تكثيف بين مجاميع الالديهايد والمجاميع الامينية.

ج. اليوريا: اضافة كمية قليلة من اليوريا 17,5 ملغم\100مل الى حليب الجاموس مقارنة مع حليب الابقار 40 ملغم \100 مل احد العوامل المسؤولة عن انخفاض قابلية الثبات الحراري للحيب الجاموس واضافة تركيز منخفض من اليوريا الى الحليب يقلل من قابلية الثبات الحراري او يجعل الحليب غير ثابت بالحرارة ويعزى تأثير اليوريا على قابلية الثبات الحراري الى الزيادة في سعة المنظم النتاتجة خلال المعاملة الحرارية للحليب واستعمال اليوريا بتركيز 25 ملغم\100 مل من الحليب والكلسيرالديهايد بتركيز 180 ملغم\100 مل من الحليب تعمل على سحب الماء مما تثبت الحليب.

9) **تأثير التجنيس:** ليس للتجنيس أي تاثير على قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس بعد التركيز حيث يقل وقت التخثر الحراري للحليب المجنس وبسبب التجنيس تحصل زيادة معنوية في النسبة المولارية للكالسيوم مع المغنيسيوم\الفوسفات مع السترات وتجنيس الحليب الفرز لا يؤثر على وقت تخثر الحليب الا انه يسبب ازالة ثبات الحليب الكامل ويزيد مدى ازالة الثبات مع محتوى الدهن وقساوة التجنيس وتحدث ازالة ثبات الحليب لأن حبيبات الدهن المتكونه عند التجنيس تكون ثابته بواسطة الكيزين.

التداخلات بين البروتينات بسبب المعامله الحرارية

أ. **تداخل بين بيتالاكتوكلوبيولين وكابا كيزين:** يحصل تداخل بين الكيزين وبيتالاكتوكلوبيولين عند التسخين الذي يتأثر بإضافة كلوريد الكالسيوم ودرجة الحرارة ووقت التسخين حيث يتداخل بيتالاكتوكلوبيولين مع جزيئة كابا كيزين من الكيزين الكلي حيث يحصل بدرجة حرارة 90 م\15 دقيقة حيث تقل قابلية كابا كيزين لتثبيت الفا – اس – كيزين في الحليب المسخن مع زيادة الوقت اللازم لتخثر الحليب بالمنفحة وهذا التداخل ناتج عن ارتباط مجموعة السلفاهيدريل والكبريتيد الثنائية، فالرابطة المسؤوله عن قابلية ثبات المعقد هي اصرة كبريتيد ثنائية ولا يحصل تداخل بدرجة حرارة الغرفة الا ان تسخين الحليب الى درجة 75 م\7 دقيقة، فأن 5% من كابا كيزين يحصل له تداخل مع بيتا لاكتوكلوبيوولين.

ب. **تداخل بين اللاكتوز والبروتين:** يحصل تداخل بين اللاكتوز والبروتين في الحليب خلال التسخين يؤدي الى تكوين اللون الاسمر أو ما يعرف بتفاعل ميلارد مما يقلل محتوى الحامض الاميني اللايسين في الحليب.

ج. **تداخل بين بروتينات الشرش:** كميات كبيرة من الحليب تستعمل في صناعة الجبن مما تنتج كميات كبيرة من الشرش وكمية كبيرة من الشرش تستعمل في صناعة الاغذية الذي تحتوي 50% بيتا لاكتوكلوبيولين و22% الفا لاكتالبيومين الذي تتداخل معا لتكوين معقدات ذائبة وحبيبية عن طريق اواصر الكبريتيد الثنائية لأن الفا لاكتالبيومين خالي من مجموعة السلفاهيدريل، بل يحتوي اربع مجاميع كبريتيد ثنائية.

د. **تداخل بين الكيزينات:** يحصل ارتباط ذاتي للكيزينات في اس هيدروجيني للحليب الاعتيادي وبدرجة 37م حيث تحدث بلمرة بيتا والفا – اس – كيزين عند غياب الكالسيوم الايوني الا ان ارتباط الفا – اس – كيزين مع كابا – كيزين اكثر ثبات من

معقد كابا– كيزين – بيتا كيزين الا ان الارتباط يحصل بين الكالسيوم ، الفا – اس – كيزين، بيتا – كيزين وكابا – كيزين الذي تكون اكثر اهمية من الكيزينات ذاتها .

تأثير المعاملات الحرارية على بعض صفات بروتينات الحليب

المعاملة الحرارية للحليب لها تأثير على التركيب الكيمياوي وقابلية ذوبان بروتينات الشرش فالعلاقة بين تلك الصفات تختلف مع طبيعة البروتين وتركيب محلول البروتين فالمعاملة الحرارية المتوسطة لغاية 60 م لها تاثير عكسي على قابلية الذوبان وصفات تكوين الرغوة لبروتينات الشرش فالتغيرات الشكلية في التركيب تتأثر بواسطة الطرق اللونية فأن اكثر من 60 م لالفالاكتالبيومين وقريب من 80، 140م لبيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر ذلك على الصفات الوظيفية لبروتينات الشرش، التحويرات في الحامض الاميني السستين في سلسلة متعدد الببتيد يكشف عنها بواسطة تحليل الاحماض الامينية على درجة حرارة اكثر من 120م تحت ظروف حرارية معروفة مع دراسة التغيرات للظروف البئية مثل الاس الهيدروجيني، وجود اللاكتوز، املاح الكالسيوم، المعاملات الحرارية الشائعة خطوات اساسية في انتاج مركزات بروتينات الشرش وعمليات تصنيع الاغذية ومن المعاملات الحرارية هي التسخين الاولي، لبسترة التعقيم وهذه المعاملات لها تأثير على تركيب وصفات بروتينات الشرش اما عكسيا او غير عكسيا، التغيرات العكسية لتركيب البروتين تقريبا تحدث في درجة حرارة لغاية 60م الذي لها تأثير على ارتباط وتفكك بعض بروتينات الشرش وهذه التغيرات تكون تصاعدية بسبب فقد التركيب لبروتينات الشرش ثم تغيرات في قابلية ارتباط الماء مع البروتين الا ان التغيرات غير العكسية للتركيب الفيزياوي للبروتين تحدث فوق درجة حرارة الدنترة للبروتين وتتأثر بالظروف البيئية مثل الاس الهيدروجيني، القوة الايونية، تركيز البروتين، الدنترة غير العكسية لها تأثير على قابلية ذوبان البروتين وهي صفة مهمة للتطبيق الوظيفي للبروتينات في الاغذية مثل صفات الاستحلاب، تكوين الرغوة والتركيب الهلامي للوصول الى العلاقة بين تركيب البروتين وقابلية الذوبان يجب دراسة التأثيرات العكسية وغير العكسية للمعاملات الحرارية على بروتينات الشرش في درجات حرارية مختلفة 4–60 م، 60–100م ومن 100–150م.

أ. **التغيرات بدرجة حرارة بين 4–60م:** الحرارة المعتدله لها تاثير على تركيب وقابلية ذوبان بروتينات الشرش عكسيا بسبب الروابط المحبة للدهن الذي تزداد مع زيادة درجة الحرارة لغاية 60م وتكون ضعيفة مع انخفاض درجة الحرارة فأن البروتينات مع كمية عالية نسبيا من الاحماض الامينية المحبة للدهن مثل بيتالاكتوكلوبيولين وبيتا

كيزين تكون حساسة لتفاعلات التنكك والارتباط بسبب الحرارة وهذه التداخلات ممكن ان تكون داخلية أو خارجية اعتمادا على قابلية الالتواء لسلسلة الببتيد الذي لها تأثير على قابلية الذوبان، قابلية الذوبان للبروتينات لها تأثير بواسطة تغيرات الحرارة والتركيب الفيزياوي عند مقارنه قابلية ذوبان بيتا لاكتوكلوبيولينات مع نقطة التعادل الكهربائي لبيتا كيزين نجد كلاهما بروتينات ذائبة بدرجة 40م، بيتا كيزين ذو تركيب عشوائي تقريبا بينما بيتا لاكتوكلوبيولين يكون ذو شكل تركيبي غير ملتوي جزئيا، فأن تسخين محاليل تلك البروتينات في اس هيدروجيني 4,6 وبدرجة حرارة من 4-60م ناتج عن ارتباط الجزيئات ذاتيا وعدم قابلية ذوبان بيتا- كيزين مع ارتباط خارجي بدون فقد قلبالية الذوبان للبيتا لاكتوكلوبيولين وهذا لا يعنيان كل بروتينات الشرش تكون ذو قابلية ذوبان جيدة عند المعاملة الحرارية لغاية 60م مثلا البيومين مصل الدم يكون ذائب في الماء بدرجة 4م الا انه يحصل له ترسيب بدرجة حرارة من 40 –45م، التغيرات في قابلية الذوبان بدرجة اكثر من 40م توازي عكسيا عدم الالتواء جزئيا للالبيومين مصل الدم الملاحظة بدرجة حرارة اكثر من 40م (42-50م) لأن الاحماض الامينية المحبة للدهن تكون اكثر عرضة بدرجة حرارة اكثر من 40م مما تزيد من كفاءة التفكك والارتباط، الحرارة المعتدله لا تؤثر فقط على قابلية الذوبان، بل لها تأثير على الصفات الوظيفية الاخرى مثل قابلية تكوين الرغوة، فالتسخين الاولي بدرجة 40-50م مسؤول عن تحسين في قابلية الخفق لبروتينات الشرش المركزة، ان ظاهرة تحسين الرغوة تختفي عند التبريد الى درجة 5م بسبب المواد الدهنية في محلول البروتين فالدهون اكثر فعاله سطحيا من البروتينات مما تؤثر على الشد السطحي خلال قابلية الخفق الناتجة عن تشقق غلاف الرغوة وعدم ثباتها.

ب. **التغيرات بدرجة حرارة بين 60-100م:** قابليـــــة ذوبان البروتين بتلك الدرجة الحرارية عامل مهم لدنترة البروتين الذي تتم في خطوتين الاولى هي عدم طوي او التواء البروتينات الذي تكون اما عكسية او غير عكسية ثم خطوة تجمع البروتينات متبوعة بعدم طوي او التواء غير عكسي، عدم طوي او التواء البروتينات مصاحب بواسطة تاثيرات حرارية وهذه التأثيرات يمكن ملاحظتها بواسطة قياس بعض الصفات الوظيفية حيث تختلف درجة حرارة دنترة بروتينات الشرش من 68م لالفالاكتالبيومين الى 89م للكلوبيولينات المناعية وهي تستعمل كمقياس لدرجة حرارة الدنترة عندما الظروف البيئية الاخرى مثل الاس الهيدروجيني، الاملاح ثابته الا ان درجة حرارة الدنترة تتأثر بسرعة التسخين ووقت التسخين، الظروف البيئية لها تأثير قوي على قابلية طوي وذوبان بروتينات الشرش خلال وبعد الدنترة لان الاس الهيدروجيني له

تأثير على الشكل أو التركيب الفيزياوي لبروتينات الشرش الرئيسية حيثان مركز بروتينات الشرش يملك صفات مختلفة عندما المعاملة الحرارية في قيم اس هيدروجيني مختلفة 3، 6، 8 لهذا السبب درست سلوكية بروتينات الشرش في القيم المختلفة، فأن تغيرات الحرارة في اس هيدروجيني 3 تبين ان كلا الفا لاكتالبيومين والبيومين مصل الدم تكون غير ملتوية قبل المعاملة الحرارية وهذه مطابقة الى الاستنتاج بأن البروتينات تكون معرضة الى دنترة حامضية، حيث ان بيتا لاكتوكلوبيولين مقارنة الى الفا لاكتالبيومين يزداد ثباته الحراري في اس هيدروجيني 3 ويقل ثباته في اس هيدروجيني 8 مقارنه الى 6 كما يزداد نشاط مجاميع السلفاهيدريل في البيومين مصل الدم.

ج. **التغيرات بدرجة حرارة 100- 150م:** المعاملة الحرارية بدرجة حرارة فوق 100م في عمليات التصنيع وحفظ الاغذية من المعاملات الشائعة في الحليب ومنتجاته الا انه يجب دراسة تأثيرها على تركيب وصفات بروتينات الشرش حيث ان بيتا لاكتوكلوبيولين من اكثر بروتينات الشرش تأثيراً في تلك الحرارة الذي يؤثر على قابلية الثبات الحراري للحليب ومنتجاته، في درجة حرارة فوق ذ100م، فأن بيتا لاكتوكلوبيولين يكون مسؤولا عن تأثير الاس الهيدروجيني بين 6-7 على الثبات الحراري للبروتينات خلال المعاملة الحرارية 14م، فأن الثبات الجزيئي لبيتا لاكتوكلوبيولين يحدث خلال الدنترة القريبة من 80م بسبب تغير داخلي للكبريتيد الثنائي ثم عدم لتركيب البروتين في درجة حرارة قريبة من 140 م يسبب تحطيم اواصر الكبريتيد الثنائية مما تقلل من الروابط العرضية التساهمية، وجود الكالسيوم الايوني في الحليب لها تأثير على تجمع بيتا لاكتوكلوبيولين بعد المعامله الحرارية لمدة 15 دقيقة وبدرجة 120م فالمعاملات الحرارية بغياب الكالسيوم، فأن قابلية ذوبان البروتين تزداد في اس هيدروجيني مرتفع مما تزيد من قابلية الثبات لبيتالاكتوكلوبيولين المدنترة تجاه التجمع بواسطة الكالسيوم مع زيادة الاس الهيدروجيني الا انها تقل بحدة مع زيادة تركيز الكالسيوم في اس هيدروجين ثابت، نستنتج من ذلك ان التركيب الفيزياوي وقابلية الذوبان وبعض الصفات الوظيفية الاخرى لبروتينات الشرش تتأثر بواسطة درجة الحرارة، الاس الهيدروجيني والتركيب الفيزياوي لغاية 150م ومن ذلك يمكن استنتاج ثلاث درجات حرارية لها تأثير على سلوك البروتين هي:

1. بين 4-60م تسبب تغيرات فيزيوكيمياوية عكسية مثل ارتباط المجاميع المحبة للدهن وعدم الالتواء جزئيا ثم تغيرات في قابلية الذوبان وتكوين رغوة.

2. بين 60-100م تسبب تغيرات فيزيوكيمياوية غير عكسية بسبب دنترة البروتين مما يؤدي الى تحوير في الصفات الوظيفية خلال المعاملات الحرارية بعد تغيرات قليلة في الاس الهيدروجيني.
3. بين 100-150م تسبب تغيرات كيمياوية غير عكسية مثل تفاعلات ميلارد وتحطيم السستين

التغيرات الفيزياوية والكيمياوية في الحليب بدرجة 140م

1) **انخفاض في الاس الهيدروجيني:** بعد تسخين الحليب بدرجة 140م\20 دقيقة مما يقل الاس الهيدروجيني للحليب الى 5,8 بسبب انتاج الحامض نتيجة تحلل سكر اللاكتوز وترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية مع تحرير ايون الهيدروجين وازالة الفسفور من الكيزين مع ترسيب الفوسفات المتحرر من فوسفات الكالسيوم بشكل فوسفات الكالسيوم مع تحرير ايون الهيدروجين ويكون الترسيب الحراري لفوسفات الكالسيوم عكسي جزئيا عند التبريد لذلك فإن الاس الهيدروجيني للحليب بدرجة 140م عند نقطة تخثر الحليب اقل من القيمة المقاسة ومن المحتمل ان تكون قيمة الاس الهيدروجيني اقل من 5.
2) **ترسيب فوسفات المكالسيوم الذائبة مع تحرير ايون الهيدروجين:** بعد تسخين الحليب بدرجة 140م لمدة 5-10 دقيقة وغالبا ماتكون اكثر من 90% من الفوسفات الذائبة يحصل ترسيبها.
3) **ازالة الفسفور من الكيزين:** بعد تسخين الحليب الى درجة حرارة 140م لمدة 60 دقيقة حيث يحصل تحلل اكثر من 90% الفوسفات الذائبة.
4) **اللون البني:** يحدث اللون البني بسرعة بدرجة 140م لانه يحصل تداخل المجموعة الامينية من نوع ع في الحامض الاميني اللايسين الموجود في البروتين مع المجموعة الالديهايدية الحرة في سكر الكلوكوز الموجود في سكر اللاكتوز مما يخفض ذلك من وقت تخثر الحليب وهي تزيد من قابلية الثبات الحراري بسبب تكوين كربونيلات منخفضة الوزن الجزيئي.
5) **تحلل الكيزين مائيا:** يحصل تحلل الكيزين مائيا خلال تسخين الحليب بدرجة 140م مما يزيد ذلك من النتروجين غير البروتيني الذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك، حيث يكون كابا- كيزين حساس للتسخين وان حوالي 25% من N-acetyl

neuraminic acid ذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك في نقطة تخثر الحليب.

6) الارتباط العرضي: يحصل ارتباط عرضي للبروتينات ويكون الارتباط العرضي تساهمي في الكيزينات بعد 2 دقيقة بدرجة 140م ولا يمكن اذابة الكيزينات المخثرة حراريا بواسطة اليوريا او SDS في PAGE.

7) دنترة بروتينات الشرش: تحصل دنترة بروتينات الشرش بدلرجة 140م بسرعة ويرتبط البروتين المدنتر مع حبيبات الكيزين عن طريق تداخلات S –S, SH مع كابا-كيزين ومن المحتمل مع الفا –اس –1-كيزين في قيم اس هيدروجيني منخفضة اقل من 6,7.

8) ارتباط وتشتت حبيبات الكيزين: يحصل تجمع حبيبات الكيزين ثم تشتتها ومن ثم تجمعها اعتمادا على درجة الحرارة.

9) التغيرات عند اضافة الماء: تقل اضافة الماء الى حبيبات الكيزين مع فترة التسخين الى درجة 140م ويحصل الانخفاض بسبب انخفاض الاس الهيدروجيني وعند تنظيم الاس الهيدروجيني الى6,7 بعد التسخين بسبب زيادة في اضافة الماء عند التسخين.

10) الجهد السطحي: لا يمكن قياس الجهد السطحي لحبيبات الكيزين بدرجة حرارة التقدير، بل يمكن قياس ذلك للحبيبات المسخنه بعد التبريد الا انه لا يحصل تغير في الجهد السطحي او جهد زيتا.

التغيرات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الحليب خلال التعقيم والخزن

عمليات التصنيع المختلفة وطرق الخزن لها تأثير على صفات وتركيب الحليب خلال التعقيم والخزن ومن التغيرات الكيمياوية والفيزياوية التي تحدث مباشرة بعد التعقيم وخلال الخزن هي تغيرات في البروتين، قابلية ثبات الكالسيوم، وقت تخثر الحليب، تفكك وتجمع حبيبات الكيزين، تحطيم البروتين، توازن الاملاح، نشاط الانزيمات وقابلية ثبات البروتينات.

أ. **التغيرات في الحليب بعد التعقيم مباشرة:** هناك عدد من التغيرات الناتجة عن المعاملة الحرارية للحليب خلال التعقيم وهذه التغيرات لها تأثير على البروتينات، الانزيمات وتوازن الاملاح:

1. **البروتين:** يحصل ارتباط بين بروتينات الشرش (بيتا لاكتوكلوبيولين) والكيزين (كابا كيزين) خلال التعقيم حيث تحصل اما دنترة بروتينات الشرش او تداخل بروتينات الشرش مع مكونات حبيبة الكيزين (كابا كيزين) مما يحصل لها ترسيب مشترك أي

تترسب مع الكيزين في نقطة التعادل الكهربائي للكيزين، مدى الارتباط بين بروتينات الشرش والكيزينات يختلف مع شدة درجة المعاملة الحرارية مثلا تسخين الحليب بدرجة 140م لمدة 16 ثانية يسبب اقل دنترة من تسخين الحليب بدرجة 90 م لمدة 10-30 دقيقة، التعقيم بدرجة حرارة عالية جدا بواسطة طريقة التسخين المباشر تسبب اقل دنترة لبروتينات الشرش60-70% من التسخين غير المباشر (70-80%) من الحليب لان التغيرات في بروتينات الشرش بسبب الحرارة تسبب تحويل في توزيع النتروجين مقدر بطريقة مختلفة لتقسيم البروتينات في الحليب ومدى تكوين معقد بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين عن طريق جسور كبريتيد ثنائية يؤدي الى تحوير في صفات حبيبات الكيزين، حبيبات الكيزين المتغيرة بالحرارة اكثر مقاومه للتخثر بواسطة الحرارة مما يسبب ذلك زيادة اللزوجة خلال الخزن واقل حساسية الى المعاملة الحرارية مع الاوكزالات الذي تزيل الكالسيوم الايوني، زيادة نسبة بروتينات الشرش في سطح حبيبات الكيزين يعطي حماية جيدة من زيادة اللزوجة خلال الخزن معاملة الحليب بدرجة حرارة عالية جدا يسبب اعادة تركيب مكونات الكيزين في التركيب الحبيبي خلال تحضير عمليات تفكك وتجمع البروتينات وهناك زيادة في كطمية الكيزين غير المترسب عند الطرد المركزي عالي السرعة وكذلك زيادة في حجم حبيبات الكيزين بينما جزيئات الكيزين غير المترسبة تملك قطر اقل من 20 نانوميتر، الزيادة في حجم حبيبات الكيزوين المترسبة يكون اقل في الحليب المعقم بدرجة حرارة عالية جدا.

2. نشاط الانزيمات: توجد البروتيزات طبيعيا في الحليب او تاتي من اصل بكتيري لا تكون مثبطة كليا بواسطة المعامله الحرارية العالية لأن الانزيمات المحلله للبرونتين تبقى حية بدرجة حرارة التعقيم العالية جدا الا انه لا توجد في الحليب المركز المعقم وحوالي 10% في القشطة المعامله بدرجة حرارة عالية جدا لذلك يحصل تحطيم البروتينات خلال الخزن فالانزيمات المحلله للبروتين من اصل بكتيري تكون مقاومة للحرارة، فأنها نشاطها خلال الخزن للحليب المعامل بالحرارة العالية جدا تسبب زيادة االلزوجة.

ب. **التغيرات في البروتينات خلال الخزن:** تطرأ تغيرات كيمياوية وفيزياوية في الحليب المعقم خلال الخزن، هذه التغيرات لها تأثير على النوعية الحسية والتغذوية فالتغيرات خلال الخزن لها تأثير على قابلية ثبات معقد فوسفات كيزينات الكالسيوم الغروية حيث ان هذا المعقد حساس للتخثر بواسطة بعض العوامل مثل الايثانول، المنفحة، الكالسيوم وهي دليل لقابلية ثبات الحليب.

1. قابلية ثبات الحليب للايثانول: قابلية الثبات الكحولي تقدر كحد ادنى للنسبة المئوية للايثانول الذي عندما يضاف حجم مماثل من الحليب يسبب تخثرة فإن تخثر الحليب بتركيز منخفض من الايثانول يكون اقل ثبات فأنه خلال خزن الحليب المعقم بالحرارة العالية جدا يحصل فقد تدريجي لقابلية ثباته تجاه الكحول وهذا الفقد في قابلية الثبات ها علاقة مع زيادة اللزوجة خلال الخزن وبدرجة حرارة الخزن المنخفضة فان قابلية الثبات للايثانول تقل في الحليب المعقم بالحرارة العالية اكثر سرعة من الحليب المعقم بالاوتوكلاف، يمكن ملاحظة الانخفاض في قابلية الايثانول الكحولي خلال الخزن للحليب المعقم والمركز، فالمركزات المعقمة اقل ثبات من الحليب المعقم المجفف، كذلك العينات الحاوية فوسفات ثلاثية اكثر ثبات الى الايثانول من العينات الذي فيها زيادة اللزوجة سريعة.
2. قابلية الثبات للكالسيوم: الحليب المعامل بالمنفحة اقل قابلية ثبات للكالسيوم المضاف وكمية الكالسيوم اللازمة تسبب الترسيب للكيزين تكون قليلة، انخفاض قابلية الثبات للكالسيوم تعزى الى فقد حماية كابا كيزين للكيزينات الاخرى بسبب تحطيم البروتينات ويحصل انخفاض تدريجي في قابليـــة الثبات للكالسيوم خلال الخزن للحليب المعقم بالحرارة العالية، ارتفاع درجة الحرارة للخزن تسبب فقد قابلية ثبات الكالسيوم الذي تكون اسرع من درجة الحرارة المنخفضة الذي تعزى الى زيادة التحوير الكيمياوي بدرجة حرارة عالية بسببب تفاعهلات ميلارد بين المجموعة الامينية للايسين والمجموعة الالديهايدية للاكتوز.
3. وقت تخثر الحليب بالمنفحة: المعامله الحرارية للحليب تزيد وقت تخثر الحليب بالمنفحة وتعتمد على شدة المعامله الحرارية، وقت تخثر الحليب بالمنفحة اطول في الحليب المعقم من الحليب الخام، حبيبات الكيزين للحليب الفرز المعقم بالطريقة غير المباشرة مقارنة الى المباشرة يكون اكثر ثبـات خلال الخزن وكذلك الى عمل المنفحة ووقت تخثر الحليب بالمنفحة له تأثير على تكوين معقد بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين الذي يمنع توفر الاصرة للفنيل الانين – المثيونين الحساسة في كابا كيزين الى المهاجمة بواسطة المنفحة، التحويل الى املاح الحليب الغروية والمتاينه تغير الشحنات والصفات السطحية في حبيبات الكيزين، وقت تخثر الحليب بالمنفحة الذي يقل في الحليب المعقم خلال الخزن وبعد 6 اشهر من الخزن، فأن اختزال وقت تخثر الحليب بالمنفحة خلال الخزن للحليب المعقم يكون كدليل للتغيرات العكسية في سيطح حبيبات الكيزين.
4. التحويل في توازن الاملاح: تحصل تغيرات في توزيع الاملاح خلال خزن الحليب المعقم حيث يحصل تفكك بعض الكالسيوم والفوسفات المترسبة بواسطة معاملة الحليب

بالحرارة وكذلك ارتباط الكالسيوم والفوسفات في الكيزين، الخزن الطويل يسبب ترسيب بعض اشكال فوسفات الكالسيوم، لأن فوسفات الكالسيوم الغروية ضرورية لقابلية ثبات حبيبات الكيزين لأن التغيرات في توازن الاملاح له تأثير على قابلية الثبات فأن ازالة الكالسيوم يزيد من تفكك حبيبة الكيزين، فأن نسبة الكالسيوم الى نتروجين او الفسفور الى النتروجين في الجزء الكيزيني المترسب بواسطة الطرد المركزي عالي السرعة تزداد خلال الخزن للحليب الفرز المعقم وهذه الزيادة تكون اقل من الحليب الفرز المركز المعقم، فأن عدم ثبات معقد الكيزين خلال الخزن يعزى الى دمج الكالسيوم والفوسفات مع الكيزين، فأن زيادة نسبة الكالسيوم الى النتروجين في معقد الكيزين تلاحظ في الحليب المعقم المخزون.

5. **تجمع وتفكك حبيبات الكيزين:** تطرأ عدد من التغيرات على جزيئات الكيزينات خلال الخزن للحليب المعقم الذي تقاس بواسطة الترسيب بالطرد المركزي عالي السرعة او الكروماتوكرافيا او الميكروسكوب الضوئي او الالكتروني، الزيادة في كمية الكيزين غير المترسب يمكن ملاحظته بالطرق السابقة وهي ناتجة عن تفكك جزيئي لحبيبات الكيزين والذي تؤدي الى رؤية الحبيبات كجزيئات دقيقة او وحدات فرعية من الكيزين، التفكك لجزيئات الكيزين الكبيرة اكثر سرعة بدرجة 4م من درجة 20م او 37م، القوى المؤدية الى تفكك غير معروفة الا ان التحويل في توازن الاملاح قد تكون له علاقة كدليل في العملية او زيادة تكوين جزيئات البروتين المتعددة خلال الخزن وهذه الجزيئات المتعددة ناتجة عن ارتباط تساهمي او ربط عرضي لسلاسل الببتيد للكيزين عن طريق مركبات لكربونيل الوسطية الناتجة عن تفاعلات ميلارد حيث يمكن ارتباط السلاسل الببتيدية عن طريق اواصر كبريتيد ثنائية ومدى تكوين جزيئات متعددة يعتمد على وقت ودرجة حرارة الخزن، بعد ستة اشهر من الخزن نسبة البروتينات الموجودة يعتمد على شكل الجزيئات المرتبطة تساهميا وتكون 50% بدرجة 37م،40% بدرجة 30م، 26% بدرجة 20م،21% بدرجة 4م ومدى تكوين التجمعات الجزيئية ليست لها علاقة مع وقت زيادة اللزوجة خلال الخزن فالحليب المعامل بدرجة حرارة عالية جدا ومخزون بدرجة 4م يكون تركيب هلامي اسرع من الحليب المخزون بدرجة 30 أو 37 م مع ان الحليب المخزون بدرجة 4م يحتوي كمية قليلة من الجزيئات المتعددة بالاضافة الى التغيرات السابقة ، هناك تغيرات تحدث في التركيب لحبيبة الكيزين الذي تكون مطابقة مع التغيرات في اللزوجة والتركيب الهلامي ويزداد تفكك حبيبات الكيزين خلال الفترة الذي فيها زيادة سريعة في اللزوجة حيث تحصل تغيرات في التركيب خلال الخزن ففي المرحله الابتدائية لا توجد تغيرات في لزوجة الحليب

فالحبيبات تبقى كروية ومنفصله عن بعضها البعض الاخر الا ان التغيرات في السطح تعزى الى دنترة بيتا لاكتوكلوبيولين او الشعيرات الدقيقة لكابا كيزين على سطح الحبيبة الا انه بعد عدة اسابيع من الخزن تحصل زيادة في اللزوجة مما يحصل ظهور خيوط طويله على سطح حبيبات الكيزين بعد 13 اسبوع من الخزن للحليب الفرز المركز يصبح الحليب لزج وذو اثنان او ثلاثة حبيبات كيزين مرتبطة حيث يحصل الارتباط بين الحبيبات اما بواسطة الاندماج بين الحبيبات او بواسطة مواد ليفية دقيقة في هذه المرحله الحبيبات تستعيد تماثلها حيث توجد عدد من الحبيبات الغروية غير المرتبطة وقد توجد اثنان أو ثلاثة جزيئات في الحبيبات ربما تكون مكافئة الى زيادة في الحجم بعد 17 اسبوعا من الخزن تصبح الحبيبة ذو تركيب هلامي وهناك دلاله على تجمع الحبيبات الكيزينية على السلاسل الذي ترتبط من خلال مواد شبة ليفية لتكوين مجاميع بواسطة روابط بين حبيبات الكيزين مما يؤدي ذلك الى تكوين تركيب هلامي ناتج عن تغيرات تدريجية في حبيبات الكيزين حيث تكون ذات سطح ناعم وصغيرة الحجم.

6. **تحطيم البروتينات:** عدم ثبات الكيزين خلال خزن الحليب المعقم ناتج عن ازالة الفسفور او تشقق اواصر الببتيد للبروتينات، ازالة الفسفور من الكيزين تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة حيث يحصل تحلل مائي للبروتينات خلال الخزن وكذلك يحصل تحلل الكيزين في الحليب المعقم بدرجة حرارة عالية ثم تكوين تركيب هلامي خلال الخزن وهناك علاقة عكسية بين زيادة محتوى النتروجين غير البروتيني ووقت تكوين التركيب الهلامي حيث يحصل تحطيم البروتينات خلال الخزن حيث يحصل انخفاض في محتوى النتروجين الكيزيني مع زيادة في محتوى النتروجين غير البروتيني او الكيزيني (جدول -103) وهناك تغيرات في مدى وسرعة التغير في تحليل البروتينات فالفروقات ناتجة عن تغيرات في الظروف للمعاملات الحرارية خلال التصنيع ونوعية الحليب فالمعاملات الحرارية المباشرة تعطي درجة عالية من تحليل البروتين خلال الخزن مقارنة الى الحليب المعقم بالطرق غير المباشرة، كذلك نشاط الانزيمات ثم طبيعتها وكميتها والنوعية الرئيسية للحليب تحتوي مستوى مرتفع من البروتينيزات من اصل بكتيري مما يزيد من درجة تحليل البروتين وتقلل من الوقت اللازم لتكوين تركيب هلامي خلال الخزن لان هناك تباين واسع في قابلية الثبات الحراري للانزيمات المحلله للبروتين من اصل بكتيري وتلك الانزيمات توجد طبيعيا في الحليب وتختلف في درجة تخصصها على البروتينات الفردية، فالتغيرات الرئيسية في بيتا كيزين تؤدي الى زيادة محتوى كابا كيزين بسبب التحلل المائي للبيتا كيزين حيث يحصل انخفاض في تركيز

الفا- اس -1- كيزين، الفا- اس -2- كيزين، بيتا - كيزين، كابا- كيزين مع زيادة اجزاء كابا- كيزين، بارا- كابا - كيزين وهـذه التغيرات ناتجة عن فعـل البروتينيزات حيـث تكـون متخصصـة لتحليـل بيتـا والفـا - اس- كيزيــن بدرجـة عاليـة الا ان الكيزينات الاخـرى بدرجـة اقـل وعمـل تلـك الانزيـات يتـاثر بواسـطة بعض العوامـل الاخرى حيث تحصل زيادة في كابا- كيزيـن، بروتيوز- ببتـون وانخفاض في الفا-اس-2- كيزيـن، زيـادة بروتيوز- ببتون يعزى الى تكويـن مركبـات 3 ، 5 ، 8 سـريع وبطيء بواسطة تشقق الطرف الاميني من بيتا – كيزين.

جدول (103) التغيرات في توزيع النتروجين في الحليب المعقم بدرجة حرارعالية خلال الخزن بدرجة حرارة الغرفة.

النتروجين	قبل التعقيم	بعدالتعقيم	خزن 2 شهر	خزن 4 شهر	خزن 5شهر
نتروجين كيزيني	80.3	84.4	80.8	75.5	72.1
NPN	6.0	6.2	6.3	8.1	8.8
بروتيوز – ببتون	1.1	1.8	2.7	4.7	8.9
Globulin N	0.8	0.7	1.2	1.3	1.4
B-Lg N	7.0	3.1	4.3	3.1	0.9
Albumin N	4.6	3.5	4.7	7.3	7.9

فإن عمل البروتينيزات من اصل بكـتيري اكثـر مقاومـة للمعـاملات الحراريـة علـى البروتينات الفردية يختلف عـن الطبيعيـة لأن الانـزيم مـن اصـل بكـتيري يحلـل كابـا- كيـزين وكلاهمـا تتـأثر بظـروف الخزن لمديات مختلفـة بسـبب اختلافهـمـا في العمـل علـى مهاجمـة البروتينـات الفردية، درجة الحرارة للخزن لها تأثير على سـرعة تحليل البـروتين حيـث تحصـل زيادة تحطيـم البروتين مع ارتفـاع درجـة حـرارة الخزن وهنـاك تباينـات في الوقـت وانخفـاض محتوى الكيزين وزيادة النتروجين غير البروتيني في وقت تكوين التركيب الهلامي.

التغيرات في بروتينات الحليب خلال الخزن المبرد

خزن الحليـب بدرجـة 4-6م مـن الطرق المناسـبة لتجنـب الـتغيرات غـير المرغوبـة بسـبب تلـوث الحليـب بالاحيـاء المجهريـة فـالخزن المـبرد للحليـب يكـون اساسـي لاسـباب اقتصادية وعملية بسبب علاقته المباشرة في صناعة الالبان فأن تلك الطريقة ناتجة عن عدد

من المشاكل غير المتوقعة فأن صفات تخمر الحليب الخام المبرد تختلف عن صفات التخمر للحليب الخام وهي صفات تخمر جزئية بسبب تغيرات عن وجود الاحياء المجهرية المتوسطة للحرارة، المحبة للحرارة وجزئيا للتفاعلات الانزيمية، المشاكل خلال التخمر ناتجة عن تحلل مائي للدهن والبروتين بدلا من تكوين حامض اللاكتيك والذي يمكن تجنبها بواسطة الانضاج الاولي للحليب باستعمال باديء من الاحياء المجهرية متوسطة الحرارة، التغيرات في صفات الحليب المخزون بدرجة 2-6 م تحتاج تحويرات مهمة لجعل الحليب اعتيادي في عمليات التصنيع مثل خلال صناعة الجبن، وقت التخثر وتكوين الخثرة الذي تتاثر بواسطة الخزن المبرد وفي بعض الاحيان تسبب تغيرات في الحليب ذاته، ان تأثير الخزن المبرد على عمليات التصنيع للحليب الخام له علاقة بالصفات الحبيبية لجزء الكيزين من البروتينات وذلك بسبب تفكك مكونات الحبيبة وخاصة المجاميع المحبة للدهن في بيتا كيزين خلال التبريد للحليب الخام بينما توازن الفا-اس - كيزين بين المصل والحبيبات يكون اقل بواسطة التبريد لأن بيتا كيزين يتفكك من الحبيبات الى المصل بدرجة حرارة منخفضة، حيث يوجد هناك تماثل بين الارتباط الذي يعتمد على الحرارة للانزيمات مع الحبيبات وكذلك الانزيمات المحلله للبيتا كيزين.

أ. تفكك حبيبات الكيزين خلال الخزن المبرد: الحليب الخام يملك درجة حرارة 38م مباشرة بعد عملية الحلب فهو نظام غير متجانس وغير ثابت يؤدي الى تكوين طبقة قشطة ويطرأ عليه تلف ميكروبيولوجي مما يسبب تغيرات معروفة تحدث خلال الخزن، فأن خزن الحليب بدرجة 2-6 م من الطرق المناسبة لتجنب التغيرات غير المرغوبة بواسطة تثبيط نمو الاحياء المجهرية مما يقلل من المشاكل الميكروبيولوجية والكيمياوية والفيزياوية للحليب الخام حيث يحصل تغير للاحياء المجهرية في الحاليب بدرجة حرارة خزن من 2-6 م اما في صناعة الجبن فأنه يمكن حل المشكله بواسطة تسخين اولي واستعمال مزرعة بكتيرية نقية (باديء) بالاضافة الى التغيرات في الحالة الميكروبيولوجية للحليب الخام وهناك تغيرات فيزياوية وكيمياوية يمكن حدوثها في الحليب الخام من ضمن تلك التغيرات هي وقت تخثر الحليب بالمنفحة وتماسك الخثرة الذي تخفض انتاج الجبن وزيادة محتوى كاما كيزين وعيوب في الطعم، وهذه المشاكل تسبب تغيرات عكسية وغير عكسية في الحالات الفيزياوية والكيمياوية للحليب الخام، فالتغيرات العكسية لها علاقة بالبروتينات وتوازن الاملاح الا ان التغيرات غير العكسية تسبب تحليل مائي للبروتينات وهناك عدد من العوامل مثل الاس الهيدروجيني، فوسفات او سترات الكالسيوم والكيزينات لها تأثير على توازن البروتين

في الحليب وقابلية ثبات الحبيبة فالخزن المبرد يقلل محتوى الكالسيوم والفوسفات للحليب بواسطة 15-25% ثم زيادة الفوسفات والكالسيوم الذائب عند الخزن المبرد يسبب ذوبان الفوسفات الغروية حيث يستعمل الكالسيوم لقياس توزيع الكالسيوم بين الحاله الذائبة والغروية، وخلال الخزن المبرد فان محتوى الكالسيوم في المصل يزداد بمعدل 8-9%، فإن توازن الاملاح يتاثر بواسطة التغيرات في الاس الهيدروجيني الذي يكون حوالي0,3-0,4وحدات اكثر من ذلك بدرجة 2-6 م مقارنة الى 38م، التغيرات في توازن فوسفات او سترات الكالسيوم له علاقة مباشرة الى قابلية ثبات الحبيبات الكيزينية وتوازن البروتين الا ان قياسات توازن البروتين تحدث بدون أي اعتبار لتوازن الاملاح حيث وجد بأن محتويات الكيزين الذائب والحبيبي ثم التغيرات في تلك المحتويات خلال الخزن المبرد ما هو الا وظيفة درجة الحرارة والوقت وتغيرات ناتجة عن تباين في ظروف التجلربة، فإن تركيز الكيزين الذائب يزداد خلال الخزن بدرجة 2-6 م لغاية 42% من الكيزين الكلي الذي يكون مذاب بعد الخزن لمدة 48 ساعة بدرجة 4م، درجة التفكك لها علاقة مباشرة الى محتوى البروتين وكذلك تفكك الكيزين الحبيبي اسرع خلال الساعات السته الاولى من الخزن المبرد ففي درجة 4م فإن محتوى البروتين لمصل الحليب المحضر بالطرد المركزي عالي السرعة الذي يزداد من 0,73% الى 0,9% بعد 6 ساعات و24 ساعة على التوالي بالاضافة الى تفكك البروتينات من الحبيبات الى مصل الحليب فإن كمية الكيزينات الفردية المذابة يمكن تقديرها والتغيرات ناتجة عن تباينات كبيرة في ظروف التجربة، فإن توازن الفا –اس – كيزين بين المصل والحبيبات لا يعتمد تقريبا على درجة الحرارة فأن بيتا كيزين يتفكك الى مدى كبير من الحبيبات الى المصل بدرجة حرارة منخفضة وهذا بسبب الصفات المحبة للدهن في بيتا كيزين والتركيب التسلسلي المفتوح الناتج عن ارتفاع محتوى البروتين فية خلال الخزن الطويل، فإن توازن الفا- اس كيزين وكابا-كيزين لها تأثير على قابلية ذوبانهما.

ب. **تغيرات في الصفات التكنولوجية:** التغيرات الحاصلة في البروتينات والاملاح في الحليب خلال الخزن المبرد لها تأثير أو تسبب تغير في الصفات التكنولوجية للحليب، فأن وقت تختر الحليب بالمنفحة، تماسك الخثرة وتصريف الشرش تتأثر مع تلك التغيرات حيث يحصل فقد في انتاج الجبن لغاية 10%، يجب المحافظة على صفات الحليب الخام الاصلي بواسطة الانضاج الاولي للحليب واضافة كلوريد الكالسيوم وتنظيم الاس الهيدروجبني ثم المعاملات الذي تسبب اعادة امتصاص الكيزين الذائب على حبيبات الكيزين لكي تستعيد الصفات الاصلية للحليب الخام، فأن تسخين الحليب بدرجة 60م لمدة 30

دقيقة ناتجة في جعل محتوى البروتين في مصل الحليب مساوي الى محتواه في الحليب لاصلي لذلك يشير بأن البروتين يحتاج معامله حرارية طويلة أي درجة حرارة مع وقت طويل لاستعادة ترتيب التوازن بسبب الصفات المتداخلة لمكوناته.

ج. **التحليل المائي للبروتينات خلال الخزن المبرد:** وجود البروتينيزات في الحليب مرتبط مع مشاكل تكنولوجية عديدة تحدث خلال عمليات تصنيع وخزن الحليب ومن تلك المشاكل هي زيادة اللزوجة، تكوين التركيب الهلامي خلال خزن الحليب المعامل بالحرارة العالية، تحليل مائي للبروتينات ثم عيوب الطعم والنسجة في الجبن او الحليب الجاف ثم تكوين كاما ولمتا – كيزينات من بيتا- كيزين، الفا – اس -1- كيزين على التوالي ثم تغيرات عكسية في الكيزين، توازن الاملاح، تحليل مائي للبروتين تسبب تغيرات غير عكسية في الحليب خلال الخزن فهي اما توجد في الحليب طبيعيا او تنتج من الاحياء المجهرية وهناك عدة أدلة تستعمل لقياس التحليل المائي للبروتين في الحليب هي محتوى النتروجين غير البروتيني، ببتيد مر، كاما – كيزين، لمتا- كيزين، طعم غير مرغوب بسبب الببتيدات، زيادة اللزوجة خلال الخزن، تكوين تركيب هلامي، فإن تلك الانزيم متخصص بدرجة عالية لتحليل بيتا- كيزين الى كاما – كيزينات هي γ^1 , γ^2 , γ^3 وغير متخصصة لتحليل الفا –اس –1 – كيزين وكابا – كيزين ودرجة تخصص عالية لتحليل الفا- اس –1- كيزين بواسطة انزيم يشبه التربسين.

1. **تحليل بيتا – كيزين:** كاما –كيزينات هي الجزء الطرفي الحامضي من بيتا-كيزين، فأن تركيز كاما – كيزين في انواع الحليب المختلفة يتراوح من 2-10% وهذه التركيزات تتاثر بواسطة الظروف البيئية مثل الخزن، درجة الحرارة، الوقت، التلوث بالاحياء المجهرية المنتجة للانزيمات المحلله للبروتين حيث يحصل تفكك بيتا – كيزين من الحبيبات الى مصل الحليب عندالتبريد حيث انه خلال تنقية انزيات البروتينيزات الذي تشبة التربسين فإن تلك الانزيات تتحد نسبيا مع بيتا – كيزين الى المصل فان التحليل المائي للبيتا – كيزين بواسطة البلازمين، التربسين والبروتينيزات الذي تشبه التربسين الناتجة عن تكوين كاما- كيزينات وفوسفوبروتينات فالتركيز العالي من كاما- كيزينات له تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية لبروتينات الحليب حيث ان كاما- كيزينات تقدر بواسطة طرق استخلاص بسيطة مع المذيبات العضوية فهي ذائبة في المذيبات العضوية لأنها محبة للدهن اكثر من بيتا – كيزين حيث تفقد الطرف الاميني المحب للماء وهو فوسفوببتيدات خلال التحليل المائي لها ومن المواد

المستعمله في فصلها هي ارتباط 1- بروبانول مع ثنائي اثيل ايثر بنسبة 1:2 الذي يعطي افضل نتيجة للفصل بعد حضن الحليب بدرجة حرارة منخفضة، فالجزء الكيزيني يترسب في اس هيدروجيني 4,6 ثم يترسب بالطرد المركزي ثم يعاد تعليقة لمدة 30 دقيقة في المذيب اعلاه ثم ترشيح ثم يعاد الجزء الذائب بالتبخير لو يقدر بواسطة طريقة كلداهل ويتعرف علية بالفصل الكهربائي باستعمال متعدد الاكريلامايد، ويحصلل انخفاض في تركيز كاما – كيزين عند الخزن للحليب بدرجة 26م بسبب التحليل المائي بواسطة انزيم aminopeptidase الموجود في مصل الحليب ويمكن ان يحصل تحليل قليل بواسطة البروتينيز الشبية بالتربسين في الحليب لانها مشتقة عن طريق تشقق الاواصر الثلاثة من جزيئة بيتا – كيزين في المواقع 28-29، 105-106، 107-108 بينما بيتا – كيزين يحتوي على الاقل 15 اصرة ببتيدية مع احماض امينية هي اللايسين والارجنين الذي يمكن تحليلها بواسطة الانزيمات الشبية بالتربسين خلال الخزن المبرد، هناك زيادة في تكوين كاما – كيزين الذي تزداد بدرجة 4 م مقارنة الى 11م وبدرجة حرارة عالية 26م، فان بيتا – كيزين والانزيمات تكون مثبطة بواسطة ارتباط المجاميع المحبة للدهن مع بيتا – كيزين والذي تسمح لتحليل محدود فقط والسبب هو ان كاما – كيزين تقدر لغاية 10% من الكيزين الكلي في بعض انواع الحليب الخام الطازج الذي يمكن ان يحصل لها تحليل مائي للبروتين خلال تكوين الكيزين والحبيبات في الضرع فأن التبريد للحليب الخام يستطيع ان يسبب تغيرات في تركيب كيزين الحليب وخاصة بيتا – كيزين، الطرف الاميني من الفوسفوبروتين يتكون من تحليل بيتا-كيزين كما يوجد في الحليب بروتيوز – ببتون ناتجة عن تحليل بيتا – كيزين بواسطة البلازمين أو التربسين.

2. تحليل الفا – اس – كيزين: يحصل تحليل مائي لكابا – كيزين والفا – اس –1- كيزين بواسطة بعض البروتينيزات فأن لمتا كيزينات تتكون بواسطة تحليل الفا – اس-1-كيزين بواسطة البلازمين فإن ارتباط لمتا كيزين مع الفا – اس- كيزين مسؤول عن وجود تلك الاجزاء كما يحصل تحليل الفا – اس-2-كيزين بواسطة انزيم شبية بالتربسين وكذلك يحصل تحليل كابا- كيزين بواسطة الانزيمات الشبيه بالتربسين ناتجة عن ζ كيزين حيث يكون التحليل غير متخصص وبطيء.

الاهمية التكنولوجية للتحليل المائي للبروتين في الحليب

تأثير انزيمات البروتينيزات الموجودة في الحليب خلال الخزن لتكوين راسب او تركيب هلامي وهناك فروقات لها علاقة بعدم نشاط تلك الانزيمات بسبب اختلاف في المعاملات الحرارية العالية الذي تؤدي الى تغيرات في الصفات الفيزيوكيمياوية خلال صناعة الجبن مما يؤدي ذلك الى تفاعلات تحليلية للبروتين تتضمن تطور الطعم غير المرغوب وخاصة خلال فترة انضاج الجبن.

تأثير التجميد على بروتينات الحليب

التجميد يسبب دنترة بروتينات الحليب خلال الخزن وهناك علاقة بين تلك الدنترة وانخفاض درجة الحرارة الذي تكون طردية، درجة الحرارة فوق -15 م تسبب تغير قليل في البروتينات كما تزيد وقت خزنها وهناك تغيرات قليلة في درجة الحرارة من -5م الى -10م مما تزيد وقت الخزن من 18 الى 32 يوم بينما تحت -15 م فان التاثير اقل.

بروتينات الحليب الوظيفية

تعبير الصفات الوظيفية للبروتينات له علاقة بالاغذية وهو يشير الى الصفات الفيزيوكيمياوية للبروتين الذي يؤثر على وظيفة الاغذية مثل النسجة rheology، اللون، الطعم، امتصاص الماء (ارتباط الماء) وقابلية الثبات ومن الصفات الفيزيوكيمياوية المهمة هي قابلية الذوبان، اضافة الماء، النسجة، النشاط السطحي وتكوين الهلام، الاهمية النسبية تعتمد على الغذاء ويمكن تقدير الصفات الوظيفية للعديد من الاغذية وخاصة من اصل حيواني بواسطة مكونات البروتين عند اضافة تلك البروتينات الى الاغذية لاغراض معينه ويمكن زيادة اهمية البروتينات بسبب التقنيات المناسبة لانتاج بعض البروتينات على نطاق تجاري وكذلك بسبب انتاج بروتينات وظيفية مثل انتاج الاغذية من مواد اكثر او اقل نقاوة مثل البروتينات، الدهون\الزيوت، السكريات\السكريات المتعددة، الطعوم، اللون مما ادى ذلك الى انتاج اغذية ذات صفات وظيفية مناسبة وبعض البروتينات الوظيفية تستعمل في التطبيقات الغذائية منذ فترة طويلة مثل بياض البيض في انواع مختلفة من المنتجات او الجيلاتين في اغذية الجلي، البروتينات الوظيفية الاساسية مشتقة من الحليب هي الكيزين وبروتينات الشرش أو فول الصويا أو مصادر مهمة أخرى هي بياض البيض، الدم والانسجة الرابطة مثل الجيلاتين والحنطة مثل الكلوتين ويمكن انتاج الكيزين من الحليب الفرز الخالي

من الدهن واللاكتوز والاملاح بواسطة المنفحة او التخثر في نقطة التعادل الكهربائي والغسل للخثرة وكيزين المنفحة الذي ينتج تجاريا وتستعمل في التطبيقات التجارية في البلاستيك والاصماغ، الالياف كما تستعمل بروتينات الشرش المدنترة حراريا مثل لاكتالبيومين في التطبيقات الغذائية.

الدلائل لتقدير قساوة المعاملات الحرارية

تسخين الحليب هو أحد المتطلبات الاساسية في صناعة الالبان والغرض الرئيسي من تسخين الحليب هو تحطيم الاحياء المجهرية لكي يصبح صالح للاستهلاك البشري وزيادة قابلية الحفظ بالاضافة الى بعض الصفات المرغوبة بخصوص الطعم واللون واللزوجة الذي لها تأثير على نوعية المنتجات المصنعة من ذالك الحليب وعندما تكون المعاملة الحرارية غير مناسبة فأن الامان وقابلية الحفظ ونوعية الحليب تتأثر عكسيا مع زيادة المعاملة الحرارية عن الحد المطلوب وتحدث العديد من التغيرات غير المرغوبة الذي لها تأثير على الصفات النوعية والتغذوية للحليب ومن المعاملات الحرارية الشائعة في العمليات التصنيعية التجارية هي:

Thermization	65 C / few second
HTST	72 C / 16 second
UHT	136-145 C / 3-6 sec.
Sterilization	110-120 C / 20-40 minute
Flash	85°C / 5 second

تحدث سلسلة من التفاعلات التي تعتمد على درجة الحرارة والوقت وهذه التفاعلات اما تغير من التركيب البنائي لبعض المكونات الكيمياوية مما يؤدي ذلك الى تكوين مركبات جديدة او تؤدي الى تغيرات مرغوبة او غير مرغوبة في الحليب ومشتقاته وافضل معاملة حرارية للحليب هي التي تعطي المنتوج قابلية حفظ طويلة والصفات الوظيفية محدودة واقل تغيرات غير مرغوبة ومن الضروري تقيم المعاملة الحرارية لا يجاد فيما اذا كانت المعاملة الحرارية قد اثرت على الحليب او لم تؤثر علية وذلك بقبوله او رفضةويكن تقسيم مدى المعامله الحرارية من خلال التغيرات الكمية والنوعية لواحد او

اكثر من الادله او المنتجات المتكونة من التفاعلات الكيمياوية التي تحدث بسبب التغيرات والتاثيرات الحرارية الذي تساعد في تقييم العمليات الحرارية الصحيحة ومن هذه الادلة هي:

1. **الانزيمات كدليل للمعاملات الحرارية:** يمكن فحص قابلية ثبات الحليب تجاه الحرارة لعدد من الانزيمات في الحليب لمعرفة الانزيمات الذي يمكن ان تكون كدليل للمعاملات الحرارية وهي:

أ. **الفوسفاتيز القلوي alkaline phosphatase:** يستعمل الفوسفاتيز القلوي كدليل لقياس كفاءة البسترة للحليب عندما يستعمل درجة حرارة اكثر من المطلوب71,7م\12 ثانية مما يصبح الانزيم اقل نشاط نتيجة الاختبار الوصفي الكاذب ولازالة ذلك لابد من اجراء تحويرات في انزيم الفوسفاتيز القلوي للتميز بين الفويفاتيز غير المنشط والمنشط ويمكن الحصول على اختبار كاذب في حالة القشطة والزبد المسخن الى درجة 40م وهي الدرجة الاساسية لاخذ العينه.

ب. **انزيم γ-glutamyl transferase:** يعتبر من افضل الادله للمعاملات الحرارية حيث يصبح غير نشط كليا بدرجة حرارة مرتفعة قليلا عن البسترة التقليدية ويستعمل لتقييم بسترة القشطة والزبد ويمكن الكشف عن نشاط الانزيم طيفيا.

ج. **اللاكتوبيروكسيديز lactoperoxidase:** لتقدير المعاملة الحرارية الزائدة لانه انزيم ثابت نسبيا بالحرارة ويستعمل كدليل للبسترة الخاطفة فأن تسخين الحليب بدرجة 80م لمدة 5 ثانية ناتج عن هدم نشاط الانزيم كليا ويعتمد على قساوة المعاملة الحرارية للحليب.

د. **البروتيزات او البروتينيزات proteases/proteinases:** هناك نوعين من البروتينيزات في الحليب هي البروتيزات الطبيعية والبكتيرية الذي تظهر في الحليب نتيجة نمو البكتريا فية فالبروتينيزات البكتيرية تنتج بواسطة اجناس pseudomonas وهي تقاوم الحرارة وهي تستطيع البقاء حية بعد البسترة مما تسبب مشاكل نوعية عند الخزن، وجود البكتريا المحبة للبرودة في الحليب قبل المعامله الحرارية ومرحلة نموها وعدم نشاطها يعتمد على نوع وسلالة البكتريا المنتجة للانزيمات ويحتوي الحليب العديد من البروتينيزات الا ان الانزيم الرئيسي هو aminopeptidases, acid proteinase thrombin , plasmin الذي يرتفع تركيزها في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع وانزيمات البروتيزات

اكثر مقاومة للحرارة من البروتينيزات، البروتيز الطبيعي يبقى حيا بعد البسترة والتعقيم بطريقة UHT اكثر من الحليب المعقم بالعبوات.

2. المركبات الثانوية للمعاملات الحرارية كدليل: تحدث تغيرات او تفاعلات كيمياوية مختلفة مثل الكرملة وتفاعلات ميلارد مع العديد من المركبات الاخرى وهذه المركبات لا توجد في الحليب الخام والذي تستعمل كدليل للمعاملات الحرارية.

أ. الفيوروسين Furosine والبيريدوسين pyridosine: مركب ثابت ناتج عن تفاعلات ميلارد مثل aminoketoses(مركبات امادوري) الذي تحت ظروف التسخين القوية تنتج العديد من المركبات الاخرى وتحت الظروف الاعتيادية للمعاملات الحرارية للحليب، فأن هذه المركبات الذي تمثل ζ-lactulosyl – lysineوهو الشكل الحلقي للمركب عند التحليل الحامضي ويمكن بيان قيم furosine لانواع مختلفة من الحليب فالمعاملات الحرارية بدرجات حرارية مختلفة وكميته لها علاقة مع وقت ودرجة حرارة ورطوبة المنتوج وعتبر الحامض الاميني furosine هو الشكل الحلقي للمركب aminoketoses عند التحليل الحامضي حيث يتم تحليل العينه مع 8 ع من حامض الهيدروكلوريك تليها تنقية ثم تقدير بواسطة HPLC واحد من التفاعلات التي تسبب فقد اللايسين في المراحل الاولى من تفاعلات ميلارد هو تكوين ζ -deoxylactulosyl –lysine لان التحلل الحامضي لهذا المركب هو توليد اثنان من الاحماض الامينية الجديدة هي pyridosine, furosineالذي تتكون بتركيز منخفض ويعتبر furosine كمقياس لمدى تفاعلات ميلارد او نسبة اللايسين المشتقة عند مستوى الفيوروسين ويختلف مستوى الفيوروسين مع قساوة المعاملة الحرارية وكميته تعتمد على ظروف تحلل الحامض المستعمل.

ب. اللايسين المتوفر Available lysine: يصبح اللايسين غير متوفر في المرحلة الاولى من تفاعلات ميلارد ويمكن قياس مستوى اللايسين غير المتوفر بطرق مختلفة مثل طرق ارتباط الصبغة وقياس الفيورسين حيث تعطي قيم مختلفة للايسين المتوفر ويحصل فقد اللايسين المتوفر خلال البسترة والتعقيم وتختلف القيم للبسترة من0,61–2% والتعقيم بطريقة UHT المباشره من صفر-4,3% والتعقيم بطريقة UHT غير المباشرة من 0,86 –6,5% والتعقيم من3,3–13% فالزيادة في الفقد مع قساوة المعاملة الحرارية ويحصل الفقد بعد الخزن بدرجة 20 م لمدة 6 اشهر

والفقد بدرجة 38م ويزداد عندما تكون درجة الحرارة130-150م مع حجز لمدة 30 ثانية ويحصل الفقد من1-2% حيث تكون مجموعة الامين في الموقع ابسيلون ع حساسة للعديد من العوامل بسبب الروابط التساهمية وخلال عمليات تصنيع الحليب فأن مجموعة الابسيلون في اللايسين تتداخل مع اللاكتوزمما تجعل اللايسين غير متوفر، حيث يتفاعل o-phthaldialdehyde مع مجموعة الامين الاولية في اللايسين بوجود SDS لتكوين مركب الذي يقاس بطول موجي455 نانوميتر ويستعمل للتميز بين الحليب المعامل بطريقة UHT عن التعقيم في عبوات حيث يكون الفقد في اللايسين المتوفر من 2-6% بطريقة UHT ومن11-13% بطريقة التعقيم في العبوات.

ج. لايسينو الانين **lysino-alanine**: عند تسخين الحليب يصبح اللايسين غير متوفر من خلال تكوين حامض اميني محور هو lysino-alanine,LAL ويقدر بواسطة جهاز تحليل الاحماض الامينية amino acid analyzer بعد تحليله مائيا لتحريرLAL حر من الشكل المرتبط مع البروتين ويمكن الكشف عن 10-40 جزء بالمليون من LAL في البروتينات ويحتوي الحليب المعاملة الحرارية بطريقة UHT على 60 جزء بالمليون وتصل 400 جزء بالمليون مع قشطة معقمة بطريقة UHT وتتراوح القيم في الحليب المعقم من 170-5700 جزء بالمليون.

د. اللاكتيولوز **lactulose**: هو epimer لسكر اللاكتوز في الحليب المسخن ويحدث نتيجة التأثير القلوي الذي يحفز بواسطة المجاميع الامينية الحرة في الكيزين وهو يوجد في الحليب المسخن اما بشكل حر او بشكل مرتبط الى بروتينات الحليب بشكل-ع N-deoxy lactulosyl-L-lysine

3. العدد الحراري **Heat number**: العدد الحراري او العددالكيزيني هو معدل محتوى النتروجين البروتيني غير الذائب في الحامض في اس هيدروجيني4,8 الى محتوى النتروجين الكلي مضروب في 100.100 x Casein No. = IPN/TN

ويتضمن النتروجين البروتين غير الذائب insoluble protein nitrogen, IPN في الحامض الكيزين مع بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة ويستفاد من العددالكيزيني لتقييم المعادلة الحرارية المعطاة خلال صناعة الحليب المجفف وعلى هذا الاساس يصنف الحليب المجفف الى:

1. حليب مجفف منخفض الحرارة اقل من 80م.
2. حليب مجفف متوسط الحرارة من 80.1 –83.0م.
3. حليب مجفف مرتفع الحرارة اكثر من 88.1 م.

الزيادة في درجة المعاملة الحرارية خلال الصناعة تزيد من العدد الحراري للحليب المجفف واقصى قيمة هي 91 ويحصل فصل ابروتينات غير الذائبة في الحامض وهي الكيزين مع بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة الذي يتم فصلها من كمية معلومة من الحليب المعاد ذوبانه باستعمال حامض الخليك وخلات الصوديوم كعوامل ترسيب حيث يتم غسل الراسب ثم تقدير محتوى النتروجين بطريقة كلداهل ويمكن تقدير محتوى النتروجين الكلي ومن معلرفة قيم النتروجين الكلي والنتروجين الذائب في الحامض يمكن ايجاد العدد الكيزيني.

4. نتروجين بروتينات الشرش الذائبة: لقياس المعاملة الحرارية في الحليب المبستر يتم ايجاد الفرق بين الاجزاء الحاوية نتروجين وهو قياس مرتبط مع اختبار البيروكسيديز الذي هو الاساس في التصنيف الحراري للحليب المبستر وطبقا هذا الاختبار يمكن تصنيف الحليب المبستر الى ثلاثة اصناف هي:

أ. القيم المنخفضة 5,5% نتروجين ذائب للحليب المبستر الطازج عالي النوعية.
ب. القيم المرتفعة 14% نتروجين للحليب المبستر الطازج.
ج. القيم المتوسطة 11% نتروجين للحليب الميستر.

وهي دليل يستعمل لتقييم مدى المعاملة الحرارية في الحليب السائل ويمكن قياس نتروجين بروتينات الشرش بواسطة دنترة بروتينات الشرش Whey protein nitrogen ,WPN عند التسخين للحليب بدرجة 90 –100م.

$$WPN = NCN - NPN$$

حيث ان NPN هو نتروجين غير ذائب و NCN هو نتروجين غير كيزيني.

5. تغيرات اللون: يصبح لون الحليب بني مع زيادة قساوة الحرارة وهي ناتجة عن تداخل اللايسين واللاكتوز في الحليب وتفاعلات ميلارد هي تفاعلات معقدة حيث تتحول الى melanoidins وسرعة اللون البني في الحليب الكامل بين 95 و120 م ويحصل

اللون البني بدرجة 25-150م والتغير في لون الحليب عند التسخين مبني على اساس التخثر بين النوعين من التعقيم وهناك تفسيرين هما :

أ. تغير اللون: لون الحليب في الحالة غير المسخنه ويختلف مع العديد من العوامل مثل محتوى الدهن، محتوى البروتين، محتوى الكاروتين، حليب مجنس وحليب غير مجنس ودرجة الحررة وقياس العينه.

ب. ابيضاض الحليب: عند تسخين الحليب يصبح ذو لون ابيض بسبب زيادة انعكاس الضوء وسبب اللون الابيض هو دنترة بروتينات الشرش وهو ما يسبب زيادة حجم حبيبات الكيزين فالتعقيم بطريقةUHT يسبب اللون الابيض بينما التعقيم في عبوات يسبب اللون الابيض والبني معا ويعد اللون من الصفات الاساسية والرئيسية للحليب ويعتمد لون الحليب ومظهر الحليب على حجم حبيبات الدهن وتوزيع بروتينات الحليب والتفاعلات البنية والبياض في لون الحليب بسبب زيادة حجم حبيبات الكيزين الذي له علاقة مع دنترة البروتين وخاصة بروتين الشرش وتكوين معقد ومع زيادة درجة المعاملة الحرارية يحدث اللون البني في الحليب كنتيجة لتفاعلات ميلارد مما يحصل تغير في اللون ويعتمد اللون البني على تلك التفاعلات ونوعها ونواتجها حيث يحدث الابيضاض فقط خلال عملية تصنيع الحليب بطريقة UHT وتحدث تفاعلات ميلارد في الحليب كنتيجة تفاعلات التكثيف بين مجموعة الالديهايد الحرة في السكر المختزل ومجموعة الامين الحرة للحامض الاميني فالمركبات الوسطية الناتجة خلال تفاعلات ميلارد مسؤولة عن اللون البني ومن هذه المركبات هي 5-هيدروكسي مثيل فرفورال المتكون خلال عمليات التصنيع وتتراوح من2,02-19,34 ميكرومول\لتر اعتمادا على درجة الحرارة والوقت ويمكن حدوث اللون البني خلال خزن حليب UHT بدرجة 30م.

6. التغير في الاس الهيدروجيني: يحدث انخفاض في الاس الهيدروجيني خلال صناعة الحليب المركز المعقم او المبخر لان درجة الحرارة العالية المطبقة خلال التسخين الاولي والتعقيم بالاضافة الى التركيز تسبب تحويل في توزيع الملح لان ترسيب فوسفات الكالسيوم الاولية والثانوية بشكل فوسفات رباعية مع تحرير ايون الهيدروجين، حيث تتحلل الفوسفات العضوية المرتبطة مع الكيزين وتترسب بشكل فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ مع تحرير ايون الهيدروجين وهذه التفاعلات تعزى الى 20، 30% من انخفاض الاس الهيدروجيني على التوالي.

7. **التغيرات في اللزوجة:** لزوجة الحليب المركز عامل مهم له علاقة مع البروتينات وهي الاكثر تأثيرا على اللزوجة، فالتسخين الاولي، التركيز، التجنيس والتعقيم يزيد من اللزوجة وتحصل تغيرات في اللزوجة خلال الخزن وتكون القيمة منخفضة في الحليب المعقم بطريقة UHT عندما يكون التركيز26% مواد صلبة كلية حيث ترتفع الى 175 سنتي بويز عند الخزن على درجة حرارة الغرفة بعد ثلاثة اشهر من التسخين الاولي للحليب بدرجة حرارة منخفضة مع طول فترة حجز ناتجة عن انخفاض اللزوجة وارتفاعها ببطء خلال الخزن.
8. **تغير السلفاهيدريل:** يقدر السلفاهيدريل الحر في الحليب المسخن وهناك علاقة موجبة بين وقت ودرجة حرارة الحليب المسخن وتكوين السلفاهيدريل الحر حيث توجد مجاميع السلفاهيدريل في بروتينات الشرش المدنترة حيث تقاس بطول موجي 340 نانوميتر والذي تعتبر كدليل للمعاملات الحرارية.
9. **تقدير مركبات الكبريت:** تنتج مركبات الكبريت بسبب دنترة بروتينات الشرش المرتبطة مع الطعم المغلي للحليب حيث يوجد في الحليب المسخن بدرجة حرارة عالية او معقم بطريقة UHT او انتاج مركب مثيل سلفايد CH3-S-CH3 او مثيل ثنائي سلفايد CH_3-S-S-CH_3 وتختلف مركبات الكبريت في الحليب المعقم سواء كانت مباشرة او غير مباشرة، التسخين المباشر يسبب اقل دنترة للبروتينات الذائبة من المسخن بطريقة غير مباشرة ومن مركبات الكبريت الاخرى هي ميثان ايثايول methane ethiol وكربونيل السلفايد COS وكربون سلفايد CS2.
10. **دليل نتروجين بروتين الشرش:** يمكن تصنيف الحليب الفرز المجفف الى حليب فرز مجفف مرتفع النتروجين1,5ملغم ومتوسط 1,5-5,9 ملغم ومنخفض الى اكثر من 6 ملغم نتروجين بروتينات الشرش غير مدنتر/غم من الحليب الفرز المجفف حيث يتم ذوبان 1 غم حليب فرز مجفف في الماء ثم ترسيب الكيزين وبروتينات الشرش المدنترة مع كلوريد الصوديوم ثم فصلها بالترشيح ثم يضاف الحامض الى الراشح ثم تقاس العكارة الناتجة عن التخثر للبروتينات بواسطة جهاز الطيف ثم تقرأ النسبة المئوية transmittance وتحويله الى كمية بروتينات الشرش من خلال منحني قياسي او اجراء اختبار التعكير لتقدير كفاءة التعقيم في الحليب المعقم حيث يسخن الحليب الى درجة حرارة التعقيم 104-110م لمدة 20-40 دقيقة حيث تحصل دنترة الالبيومين حيث يتم الاختبار باضافة كمية كافية من كبريتات الامونيوم لترسيب الكيزين ثم ترشيح الخليط للحليب وكبريتات الامونيوم ثم تسخين الراشح اذا كان الحليب لم يسخن الى100م على الاقل، فأن الالبيومين يبقى في المحلول حيث

تقاس العكارة وتكون درجة حرارة دنترة بعض البروتينات كما يلي البيومين المصل 66-68 م، الفا لاكتالبيومين 72-73م، بيتا لاكتالبيومين 70-75م، كيزين 160-200م، لايبيز 70-74م، فوسفاتيز قلوي 66-70م وفوسفاتيز حامضي 90-100م وزانثين اوكسيديز 76 – 80م.

11. **التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين:** هناك زيادة في حجم حبيبات الكيزين في الحليب بعد المعاملة الحرارية الأكثر قساوة من البسترة، الزيادة في حجم حبيبة الكيزين له علاقة مع اما دنترة بروتينات الشرش وارتباطها مع حبيبات الكيزين او التحويل في حالة فوسفات الكالسيوم حيث يزداد حجم الحبيبات مع قساوة المعاملة الحرارية ووقت عمليات التصنيع ودرجة حرارة التصنيع الذي تسبب الزيادة في حجم الحبيبات ويتأثر الحجم بواسطة الاس الهيدروجيني فالزيادة في حجم الحبيبات خلال التسخين يصاحبها زيادو كبيرة في عدد الجزيئات الصغيرة جدا.

12. **تخثر الحليب بالمنفحة:** تسخين الحليب قبل التنفيح يجعلهمن الصعب تخثرة بالمنفحة لأنه عند تسخين الحليب الى درجة حرارة تسبب دنترة بيتا –لاكتوكلوبيولين وهناك العديد من الاسباب لفقد قابلية التخثر، فإن دنترة بيتا-لاكتوكلوبيولين وتداخله مع كابا- كيزين مما تجعل كابا- كيزين اقل حساسية الى عمل الرنين ونتيجة الدنترة لا يستطيع الرنين العمل على كابا – كيزين لان بيتا لاكتوكلوبيولين المدنترة ترتبط مع كابا كيزين مما يعيق عما انزم الرنين كما ان التسخين يسبب تغيرات في التركيب البنائي لحبيبات الكيزين مما تفقد قابليتها للتخثر او يسبب تغيرات في توزيع فوسفات الكالسيوم في الحبيبات.

البروتينات والببتيدات الفعالة حيويا

يحتوي الحليب العديد من البروتينات والببتيدات الفعاله حيويا الذي تتضمن الانزيمات الطبيعية والبروتينات المرتبطة بالفيتامينات والبروتينات المرتبطة بالمعادن والكلوبيولينات المناعية وعوامل النمو المختلفة والهرمونات الببتيدية والعديد من تلك البروتينات الذي لها تطبيقات ومن الانزيمات المهمة تجارياً هي اللاكتوبيروكسيديزات واللاكتوفيرينات والكلوبيولينات المناعية وكل بروتينات الحليب الاساسية الذي تحتوي تسلسلات الذي عندما تتحرر عند تحليل البروتين تسلك نشاط حيوي وهي تتولد خلال العمليات الهضمية في الجسم وخلال التخمر المستعمل في صناعة الالبان المتخمرة وهي ناتجة عن الكيزين وبروتينات الشرش، غير فعالة في البروتينات الطبيعية الا انها تصبح فعاله

بعد تحريرها من تلك البروتينات والذي تحتوي من 3- 64 حامضي اميني وهي تقاوم التحلل المائي في القناة الهضمية وتمتص في القناة الهضمية ولها تأثيرات فسيولوجية ولها تأثير حراري بعد دخولها الدورة الدموية فأن casomorphins , lactophorins مشتقة من بروتينات الحليب وهي ذات نشاط opioid agnoists بينما تعمل lactoferroxins , casoxins بشكل opioid antagonists حيث ان opioid وهي صفات مشابه لعمل الاسبرين بينما casokinins , antihypertensive تخفض من ضغط الدم اما casoplatelins فهي antithrombotic الذي تقلل من تخثر الدم والببتيدات المناعية مثل immunostimulants الذي تزيد الصفات المناعية phosphopeptides الذي تحمل المعادن-الببتيدات الفوسفاتية الكيزينية تساعد في التوفر الحيوي للكالسيوم والفسفور والمنغنيز الضرورية لصحة العظام وهي لها دور في افراز enterohormones وزيادة المناعة ودور الببتيدات الكيزينية في تنظيم ضغط الدم وتحويل angiotensin-I الى angiotensin-II الذي تثبط بواسطة بعض محللات الكيزين وبروتينات الشرش حيث ان angiotensin-II ترفع ضغط الدم بسبب تضيق الاوعية الدموية ومن العوامل او البروتينات او الببتيدات الفعاله حيويا الموجودة بكميات قليلة في الحليب هي:

1. اللاكتوبيروكسيديز Lactoperoxidase: انزيم متخصص موجود بتركيز مرتفع في حليب الابقار وبتركيز منخفض في حليب الانسان وهو مهما من الناحية الحيوية لانه يملك نشاط مضاد للبكتريا بوجود H_2O_2 والثايوسيانات SCN^- والسيانيد الفعال هو هايبوثايوسيانات $OSCN^-$ ولا يحتوي الحليب على بيروكسيد الهيدروجين طبيعيا الذي يجب ان يضاف اليه او ينتج بفعل انزيم الكلوكوز اوكسيديز او زانثين اوكسيديز وهو اساسي لدعم الثايوسيانات الطبيعة وهو مهما تجاريا للاسباب التالية:

أ. نشاط الانزيمات الطبيعية للبسترة الباردة للحليب او حماية الغدة اللبنية ضد الاصابة بمرض التهاب الضرع.

ب. اضافة انزيم معزول الى الحليب لحماية الرضع من الالتهابات المعوية enteritis وخاصة عند استعمال المضادات الحيوية في العلف الحيواني غير مسموح.يكون الانزيم ذو شحنه موجبة في اس هيدروجيني متعادل ويمكن عزله من الحليب او الشرش بواسطة الكروماتوكرافيا الايوني الذي يستعمل للاغراض الصناعية ويحفز تحليل بيروكيسيد الهيدروجين بوجود المركبات المؤكسدة او الواهبة للهيدروجين

وهو يرتبط مع الالبيومين أو مكونات بروتينات الشرش ويكون 1% من بروتين المصل الكلي الذي له علاقة مع الأكسدة والاختزال وهو ثابت بالحرارة ويستعمل كدليل للمعامله الحرارية للحليب ويملك مجموعة عضوية الذي تسبب تغيرات تاكسدية ومثبط غير متخصص في الحليب ومكون من ثلاث مكونات هي SCN,H_2O_2 lactoperoxidase وهو نظام غير فعال عند غياب أي من المكونات الثلاثة وهو انزيم تخليق داخل الغدد اللبنية ويوجد في حليب الابقار بتركيز مرتفع يصل الى 30 ملغم\مل، وهو مضاد للبكتريا وخاصة المرضية منها مثل بكتريا القولون حيث يحصل تلف غشاء الخلية الداخلي مما تفقد المكونات الغذائية مما يسبب ذلك تحلل الخلية وموتها، ثابت الحرارة وتحطيمة يستعمل كدليل لكفاءة عملية البسترة الخاطفة وكذلك البسترة بطريقة UHT وله اهمية تكنولوجية للاسباب التالية:

أ. ممكن ان يكون دليل لالتهاب الضرع مع ان مستواه في الحليب يزداد عند الاصابة بمرض التهاب الضرع وله علاقة مع الخلايا الجسدية.

ب. يسبب الانزيم اكسدة لا انزيمية للبيدات غير المشبعة وهو يعمل من خلال مجموعة الهيم والانزيم المدنتر حراريا اكثر نشاط من الانزيم الطبيعي.

ج. يحتوي الحليب على مواد قاتله للبكتريا يطلق عليها lactinins احدهما هو الانزيم الذي يحتاج بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات الذي تثبط نشاط البكتريا، حيث ان الانزيم والثايوسيانات تنتج في الكرش بواسطة تحلل انزيمي لمركب Thioglycosides من نبات Brassica ويحدث طبيعيا في الحليب الا ان بيروكسيد الهيدروجين لايكن وجودة طبيعا في الحليب، بل تتولد نتيجة العمليات الايضية بواسطة البكتريا السالبة الشحنه للكاتاليز او من خلال عمل كلوكوز اوكسيديز على الكلوكوز او المضاف الى الحليب ويملك النظام فعالية قاتله للبكتريا في البسترة الباردة للحليب ويمكن انتاج بيروكسيدالهيدروجين بفعل انزيم الزانثين اوكسيديز.

2. اللاكتوترانزفيرين **Lactotransferrin**: الترانزوفيرينات Transferrinsهي مجموعة من البروتينات المرتبطة بالحديد وهي تشمل Serotransferrin الموجود في بلازما الدم والحليب والحيامن، ovotransferrin او مايطلق عليه conalbumin الموجود في avian، بياض البيض ثم lactotransferrin

الموجود في الحليب والعصير البنكرياسي والدموع ويحتوي لبأ وحليب الانسان من 6-8 ملغم\مل ومن 2-4 ملغم\مل من اللاكتوترانزفيرين على التوالي وهو يمثل 20% من البروتين الكلي في حليب الانسان ويقل خلال مرحلة الحلب ويزداد قليلا في حليب الابقار ويرتبط اللاكتوترانزفيرين مع الحديد بقوة وللبروتين دور مهم هو امتصاص الحديد وحمايته من الامراض المعوية ويسبب ارتفاع محتوه في حليب الانسان مقارنة الى حليب الابقار ومن الضروري دعم حليب الابقار ويزداد تركيزه خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع والذي يملك دور الحماية في الغـــدة اللبنية وهو يمنع نمو البكتريا من خلال ارتباطه مع الحديد الحر مما يجعله غير متوفر للبكتريا مما يوقف نموة وهو ببتيد متعدد موجود في اللبأ وحليب الابقار والانسان وهو يملك الفة ارتباط مع ايونات الحديديك او يرتبط مع اثنين من ذرات او ايونات الحديد لكل جزيئة وهو يحدد نمو بكتريا Bacillus subtillus, E.coli ويملك اكثر نشاط مثبط للبكتريا عندما يتم نزع الحديد منه.

3. **الكلوبيوليات المناعية Immunoglobulins**: الاطفال الرضع لا يتصون الكلوبيولينات المناعية من الامعاء وهي تلعب دوراً دفاعياً مهماً في تقليل حدوث الالتهابات المعوية وهي اجسام مضادة تجاه مضادات الجينات وغالبا ما تكون البكتريا موجودة في الحليب والذي تنتج في الضرع مثل IgA او تنتقل الى الحليب من الدورة الدموية ثم IgG واهميتها حماية ووقاية الرضع للاجسام المضادة مما تقلل من حدوث الاصابة بامراض الضرع من خلال مقاومة السموم الناتجة خلال المرض، توجد في الحليب والقناة الهضمية وهي تعطي حماية ضد البكتريا المرضية بواسطة ارتباطـها الى مواقع مضادات الجينات وهي تحمي الاطفال الرضع من الاصابات المعوية بواسطة البكتريا المرضية وخاصة بكتريا القولون المسببة للالتهاب.

4. **البروتينات المرتبطة بالفيتامينات**: يحتوي الحليب بروتينات مرتبطة بالفيتامين مثل B_2,D,A,B_{12} وحامض الفوليك وبعض هذه البروتينات تحسن من امتصاص تلك الفيتامينات بواسطة حمايتها ونقلها الى البروتينات المستقبله في الامعاء او تملك نشاط مضاد للبكتريا بواسطة جعل الفيتامينات اللازمة بواسطة البكتريا المعوية غير متوفرة ونشاط تلك البروتينات يقل او يتحطم بواسطة المعاملات الحرارية وهي تساعد في زيادة التوفر الحيوي من الحليب وبروتينات غلاف حبيبة الدهن المسماة butyrophilin وهي جزء من النظام المناعي.

5. **عوامل النمو Growth factors**: هي مجموعة من الببتيدات شبه هرمونية الذي تلعب دورا مركزيا في تنظيم وتقسيم انواع الخلايا الذي تعمل خلال المستقبلات

الغشائية الخلوية ويحتوي الحليب واللبأ من الاجناس المختلفة العديد من عوامل النمو الذي تتضمن عوامل النمو شبيه الانسولين مثل IGF_1,IFG_2 أو عوامل النمو الناقله مثل $1Gf\alpha_2,1Gf\alpha_1,TGF\beta$ او عوامل النمو المشتقة من الضرع مثل MDGF-II,MDGF-1 وعوامل نمو الخلية الليفية Fibroblast وعوامل النمو المشتقة من اللويحةplatelet مثلPDGF,bombasin ومصدرها الببتيدات المتعددة وهي بلازما الدم او الغدة اللبنية او كليهما والاهمية الحيوية للانشطة المحفزة للنمو في اللبأ والحليب غير واضحة لحد الان، هذه العوامل في الحليب لها القابلية لتحفيز التكاثر الخلوي بسبب تأثير النمو على الانسجة اللبنية وتحفيز نمو الخلايا في الامعاء او تمتص بشكل فعال حيويا ويمكن الحصول عليها بشكل مركز من الشرش ويمكن استخدامها في التطبيقات الغذائية وتستخدم في زراعة الانسجة وان عوامل النمو المشتقة من الشرش لها تطبيقات تقنية حيوية وصيدلانية لانتاج اللقاحاتvaccines، الهرمونات والعقاقير الطبية والمضادات الحيوية وانتاج الانسجة وخاصة لمعالجة الحروق والقرحة وتمزق الانسجة lacerations.

6. عوامل بيفيدس **Bifidus**: انواع خاصة من عوامل النمو الذي تحفز نمو بكتريا bifidobacteria فاطفال الرضاعة الطبيعية اكثر مقاومة الى الالتهابات المعوية المعدية gastroenteritis من اطفال الرضاعة الصناعية وهي ظاهرة متعددة العوامل تتضمن تركيب الحليب، العديد من الانظمة المضادة للبكتريا وخاصة Ig، اللايزوزيم، اللاكتوترانزفيرين، البروتينات المرتبطة بالفيتامين، اللاكتوبيروكسيديزات والانخفاض في الاس الهيدروجيمي للامعاء ومعدل الاس الهيدروجيني في فضلات اطفال الرضاعة الطبيعية هو 5,1 بينما الرضاعة الصناعية 6,4 وانخفاض الاس الهيدروجيني يساوي انخفاض سعة التنظيم جزئيا في حليب الانسان مقارنة الى حليب الابقار بسبب المحتوى المنخفض للبروتينات والفوسفيت او بسبب الفروقات في البكتريا المعوية في اطفال الرضاعة الطبيعية والصناعية وتشكل بكتريا بيفيدس حوالي 99% من بكتريا الفضلات في اطفال الرضاعة الطبيعية وهذه البكتريا تمثل نسبة عالية من بكتريا اطفال الرضاعة الصناعية الا ان العديد من البكتريا Clostridium Bacterroides, والقولون الذي تحدث باعداد كبيرة، الاجناس الشائعة من بكتريا بيفيدس في اطفال الرضاعة الطبيعية هي B. bifidum مع اعداد قليلة من B.longam وبكتريا الفضلات في اطفال الرضاعة الصناعية الاكثر شيوعا هي B.longam مع اعداد قليلة من B.bifidum,B.infantis,B.adolecentis,B.breve وجود B.bifidum في فضلات اطفال الرضاعة الصناعية بسبب وجود العوامل

المحفزة في حليب الانسان ومن العوامل المحفزة هي السكريات الحاوية N-acetyl glucosamine الذي يشار لها عامل بيفيدس bifidus factor-1 الموجود في مستويات عالية في حليب ولبأ الانسان ولبأ الابقار الا انها توجد بتركيز منخفض جدا في حليب الابقار والاغنام والماعز، حليب الانسان يحتوي العديد من العوامل المحفزة لبكتريا بيفيدس الذي هي البروتينات الكربوهيدراتية الذي يشار لها Bifidus factor-II، اجناس بكتريا بيفيدس تحفز بواسطة اللاكتيولوز lactulose وهي مشتقات سكر اللاكتوز الذي له علاقة معBifidus factor-I,II، الحليب يحافظ على ادامة ونمو الرضيع ويساعد في عملية النمو المثالية وتعتبر بكتريا بيفيدس من البكتريا الرئيسية الموجودة في حليب الام بسبب المركبات الحيوية المسماة عامل بيفيدس حيث يوجد العامل في حليب الام بتركيز 40-50 مرة اكثر من حليب اللبائن الاخرى وعامل بيفيدس مركب كيمياوي يعجل نمو بكتريا *B.bifidum* وهي تشمل السكريات المتعددة قصيرة السلسلة oligosaccharides والبروتينات السكرية ومحللات البروتين protein hydrolysate وبعض الاحماض الدهنية الحاوية نتروجين والسكر او مشتقاته، فأن بعض السكريات مثل اللاكتوز الذي عندما يدعم مع α-ketoglutaric acid او حامض السكسنيك او الاوكزاليك او حامض الخليك او حامض البيروفيك او حامض الاسبارتيك او الثيامين بيروفوسفيت الذي تملك عوامل مثبطة للبكتريا B.bifidus والذي تتكون من N-acetyl glucosamine N-carboethoxyamine ومشتقاته وخاصة β-ethyl-N-acetyl-D-glucosamine، فأن التمايز للمركب N-acetyl glucosamine اكثر من N-acetyl galactosamine واكبر من N-acetyl mannosamine وهذه السكريات تحتاج الى عوامل نمو اضافية موجودة في حليب الام.الاحماض الدهنية غير المشبعة مثل اللينوليك والاوليك و vaccenic acid والمركبات الذي لها علاقة بها تحفز النمو ونشاط البكتريا الذي تزداد بعد الهضم البنكرياسي للحليب الكامل وتعمل بكتريا بيفيدس على تثبيط بكتريا القولون و Candida albicans واختفائها من امعاء الاطفال تجعلهم اكثر حساسية للالتهابات المعوية ودور بكتريا بيفيدس هو تخليق فيتامينات B المركبة لان وجود بكتريا بيفيدس في القناة المعوية للاطفال يؤدي الى التخليق الحيوي لبعض لفيتاميناتB المركبة المهمة لنمو الاطفال وكذلك امتصاص المعادن الشبه الحامضية في الامعاء مناسبة لامتصاص الكالسيوم والمعادن الاخرى مثل الحديد والفسفور ويحصل امتصاص83,2% من الحديد و91,2% من الكالسيوم عند تناول اغذية حاوية على

بكتريا بيفيدس وكذلك مقاومة الالتهابات الذي تنتجها بعض المضادات الحيوية الذي تثبط نمو البكتريا المرضية مثل بكتريا القولون و shigella وتملك بكتريا بيفيدس، صفات مضادة للبكتريا تجاه البكتريا المرضية مثل بكتريا القولون وشيكلا والسالمونيلا كما تنتج مضادات حيوية تملك تأثير مثبط قوي تجاه السالمونيلا والشيكلا وكذلك ازالة السموم في مرض الكبد المزمن وان وجود بكتريا بيفيدس يسبب ازالة السموم في مرض الكبد المزمن.

7. محللات بروتين الحليب: هناك العديد من الطرق لانتاج وتقييم محللات بروتين الحليب الذي يستفاد منها للتطبيقات الخاصة للاغراض الصيدلانية والعلاجية واغذية الاطفال، فإن هناك العديد من الببتيدات ذات صفات متخصصة لتحضير محللات البروتين ومن محللات البرووتين هي:

أ. الببتيدات الكبيرة **macropeptides** من كابا – كيزين: وهي ببتيدات تحتل الطرف الكربوكسيلي من كابا كيزين أي الاحماض الامينية من 106 –169 الذي تتحرر بواسطة المنفحة خلال صناعة الجبن او كيزين المنفحة حيث تتحرر الكلايكوماكروببتيدات الى الشرش الذي يحتوي1,2–1,5 غم \ لتر، الببتيدات خالية من Cys,Try,Tyr,Phe وغياب تلك الاحماض الامينية يجعل الببتيدات الكبيرة مناسبة للتغذية المرضى الذين يعانون من وجود الفنيل كيتون في الادرار phenylketonuria.

ب. الببتيدات الفسفورية **phosphopeptides**: الفوسفوببتيدات المحضرة من محللات الكيزين تحفز امتصاص الكالسيوم في الامعاء ، بعض الببتيدات تقاوم تحلل البروتين بسبب ارتفاع كثافة الشحنات السالبة الذي يكشف عنها في الامعاء الدقيقة الذي تمر الى القناة المعوية من خلال جدار الامعاء لانها ترتبط مع الحديد .ويستفاد من معقدات الحديد – الفوسفولبتيدات الكيزين لدعم الحديد الغذائي وتاثيرها على المتوفر الحيوي للحديد.

ج. كيزينو مورفينات **caseinomorphins**: العديد من الببتيدات مع نشاط opioid الذي يتم عزها من الهضم الانزيمي لبروتينات الحليب117 ويمكن الحصول عليها من الهضم الانزيمي للكيزين كعوائل ببتيدية تحتوي من 4–7 احماض امينية رئيسية هي -H-Tyr-Pro-Phe-Pro ومن صفر – 3 احماض امينية اضافية هي Gly,Pro,Ile من تسلسلات من 60–63 من بيتا – كيزين والمسماة caseinomorphins(B-CM) من 4–7و B-CM-5 الذي تكون اكثر فعالية

ويتكون من 300- 4000 مرة اقل فعالية من المورفين وهي ذات مقاومة عالية جدا الى الانزيمات في القناة المعوية والذي تظهر في القناة المعوية بعد هضم الحليب وتسلسل الاحماض الامينية من 51 –57 في بيتا- كيزين الانسان هي Tyr,Pro,Phe,Val,Glu,Pro,Ile الذي تماثل β-cnf 60-66 في حليب الابقار هي Tyr,Pro,Phe,Pro,Gly , Pro ,Ile الذي تملك نشاط opioid ضعيف، فالببتيدات الذي تماثل β-cn حليب الابقار من 41-44، 59-63 تملك نشاط opioid ضعيف كما يمكن عزلexorphines الذي يمكن عزله من محللات الكيزينات هي:

α_{s1}-cn f90-95 and f 90-96 Arg,Tyr,Leu,Gly,Tyr,eu(Glu)

κ-cn f35-41 ,57-60,f25-34

α-La f50-53 Tyr,Gly,Leu,Phe

β-lg f102-105 Tyr,Leu,Leu,Phe

lactotransferrin
Tyr,Leu,Gly,Ser,Gly,Tyr,Arg,Tyer,Tyr,Gly,Tyr,Lys,Tyr,Leu,
Gly,Pro,Gln,Tyr

كل بروتينات الحليب الرئيسية تحتوي تسلسلات الذي عندما تتحرر بواسطة انزيمات البروتينيزات المعوية المعدية تملك نشاط opioidوهذه الببتيدات مقاومة جدا الى تحلل البروتين بواسطة البروتينيزات لانها ذات درجة عالية كمحبة للدهن والذي تمتص من الامعاء وهي تملك نشاط فسيولوجي.

د. **البتيدات المحورة مناعيا Immunomodulating peptides(IMP):**
الهضم الانزسيمي للكيزينات في حليب الانسان يحتوي علىIMP الذي تحفز نشاط التهام الجراثيم المرضية من الجسم phagocytic وتأثير حمايته تجاه التهاب-K pneumoniae وهناك اثنان من الببتيدات الذي تملك هذه الصفة هي -H Gly,Leu,Phe ,β-cnf 54-59 , H-Val,Glu,Pro, Ile,Pro,Tyr

ه. **الببتيدات المحورة من اللويحات:** وهذه الببتيدات تملك 11 حامض اميني تمثل تسلسل الاحماض الامينية من 106-116 في كابا- كيزين الابقار الذي يتضمن

H-Met,Ala,Ile,Pro,Pro,Lys,Lys,Asn,Gln,Asp,Lys الـــــذي تثبط تجمع لوائح الدم المعامل بواسطة ADP وسلوكه المشابه الى تسلسل الاحماض الامينية المكون من 12 حامض اميني له علاقة بالطرف الكربوكسيلي مـن 400-411 مـن سلسـلة كاما للفايبرينوجين البشري، تسلسل الاحماض الامينية من 106 – 116 من كابا- كيزين المنتج مـن الكلايكوماكروبيتيـد κ-cn f106-169 المتكون بواسطة عمـل الكيموسـين، الببتيدات القصيرة مـن كابـا – كيـزين ذي تسلسـل مـن 106-112، 113-116 تكـون متشابه الا انها ذات تأثيرات ضعيفة على تجمع اللويحـات، الببتيـدات مع صفات متشـابه يمكـن عزها من محللات اللاكتوترانزفيرينات.

و. مثبط انزيم امينو ببتيديز Dipeptidylaminopeptidase: وهو الذي يشـقق الببتيــدات الثنائيــة مـــن الطــرف الكربوكســيلي مـــن اللببتيــدات الـــذي تحـــول angiotensin-I الى angiotensin-II وتثـــــبط bradykinin وموســـــع الاوعية Vasodilator، فالببتيد الذي يحتوي 12 حامض امينـــي هي:

H-Phe,Phe,Val,Ala,Pro,Phe,Pro,Glu,Val,Phe,Gly,Lys الـــذي هـــو α_{s1}-cnf23-34 النـاتج عـن تحلـل الكيـزين يعمـل علـى تثبيط الانـزيم كمـا ان الطـرف الكربوكسيلي للتسلسـل مـن α_{s1}-cn الـذي هـو α_{s1}-cn f194-199 الـذي لـه نشـاط مثبـــط للانزيم H-Thr,Thr,Met,Pro,Leu,Tyr، الببتيـد مـن تسلسـل 39-52 من بيتا- كيزيـــن وخاصة H-Ser,Phe,Gln,Pro,Gln,Pro,Leu,Ile,Tyr,Pro هـو β-cn f43-52 ذات التأثير المثبط للانزيم [3].

ز. الببتيدات المرتبطة مع كالموديولين Calmodulin: الببتيـدات الـذي تثبـــط انـــزيم cyclic nucleotide phosphodiesterase الـذي يعتمـد علـى calmodulin حيث يحصل مـن الهضم للكيـــزين αs1-cn او αs1,αs2 الـذي تماثل αs2-cn f164-179, αs2-cn f183-206, αs2-cn f 183-207

ح. الببتيـدات القاتلـه للبكتريـا مـن لاكتوترانزفيرينـات: الصـفات القاتلـه للبكتريـا مـن اللاكتوترانزفيرينات تسبب ارتباط الحديد ويحصل تكوين عدد مـن الببتيـدات القاتلـه للبكتريـا عنـد تسـخين اللاكتـوترانزفيرين المسـخن بدرجـة 120 م لمـدة 15 دقيقـة وخاصة الاس الهيدروجيني الذي فية درجة التحلل هي حوالي 10%، فعاليـة الببتيـدات ليس لها علاقة الى صفة ارتباط الحديد.

ط. **الببتيدات المضاد للبكتريا:** يحصل عليها بواسطة تحلل اللاكتوترانزفيرين بواسطة الببسين وبعض البروتينيزات الحامضية لانتاج ببتيدات منخفضة الوزن الجزيئي الذي يكون اكثر من 8 مرات اكثر فعالية من اللاكتوترانزفيرين نفسه.

تخليق وافراز بروتينات الحليب

اصل الحليب هي الغدة اللبنية لذلك فهو يخلق في الغدة اللبنية حيث تمت دراسة افراز وتخليق البروتينات من قبل العديد من الباحثين ويشكل الكيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين 90% من نتروجين الحليب وهي لا تتماثل كيمياويا مع بروتينات الدم وهناك امكانية وجود علاقة بين بروتينات الدم والحليب بسبب بعض الحقائق الاساسية الذي لها علاقة مع الحالة الكيمياوية في الدم والحليب وعلى هذا الاساس يمكن تقسيمها الى:

1. تركيز بروتينات الحليب في الحليب اقل من تركيز بروتينات الدم في الدم.
2. حوالي 400 حجم من بلازما الدم تمر خلال الغدة اللبنية للابقار لكل حجم واحد من الحليب المفروز الذي تظهر بأن تركيز المولدات في مصل الدم يجب ان يكون على الاقل حوالي ربع تركيزه في الحليب.
3. تركيز كل حامض اميني في بروتينات البلازما حوالي 1000 مرة من الكمية اللازمة.
4. تركيز الببتيدات في بلازما الدم اقل من ذلك اللازم لتجهيز 10% من كل حامض اميني في الكيزين وبيتالاكتوكلوبيولين.
5. تخليق بروتينات الحليب من بروتينات الدم ناتج عن زيادة كبيرة جدا في انقلاب بروتينات البلازما وجد بأن بروتينات الحليب تتكون من بروتينات البلازما وهي تتكون في الغدة اللبنية من الاحماض الامينية الحرة في بلازما الدم.

مصدر الاحماض الامينية: تحصل المجترات وغير المجترات على الاحماض الامينية لتخليق بروتينات الحليب من بلازما الدم الا ان بعضها يحصل لها تحويل داخلي ويمكن تقسيم الاحماض الامينية الى مجموعتن هما:

أ. الاحماض الامينية الذي يحصل عليها من الدم لتجهيز متطلبات تخليق البروتينات والذي تماثل الاحماض الامينية الاساسية.

ب. الاحماض الامينية الذي يتم تناولها بكميات غير كافية وهي الاحماض الامينية غير لاساسية ومن المولداتالرئيسية للبروتينات المتخصصة للحليب مثل بيتا – كلوبيولين والفا لاكتالبيومين هي:

1. المجموعة الاولى من الاحماض الامينية هي.Try,His,Tyr,Phe,Met
2. المجموعة الثانية من الاحماض الامينية هي Thr,Arg,Lys,Ile,Leu,Val.
3. المجموعة الثالثة من الاحماض الامينية هي ½Cys,Cys,Ser,Ala,Gly,Glu,Asp,Pro

نقل الاحماض الامينية: يتم نقل الاحماض الامينية الى الخلايا الافرازية في الغده اللبنية حيث تتركب الاغشية الخلوية من اللبيدات والاحماض الامينية الذي تكون محبة للماء الذي لا تدخل بواسطة الانتشار والذي يتم نقلها بواسطة انظمة ناقله خاصة، الطبيعة المحبة للماء للاحماض الامينية تقترح بأن اختراقها للاغشية القاعدية المحبة للدهن من الخلايا الافرازية الذي تتأثر بواسطة عمليات اخرى عدا الانتشار البسيط والاحماض الامينية المتعادله مثل الانين، ليوسين، سيرين، سستائيين الذي تدخل الخلايا عن طريق الصوديوم.

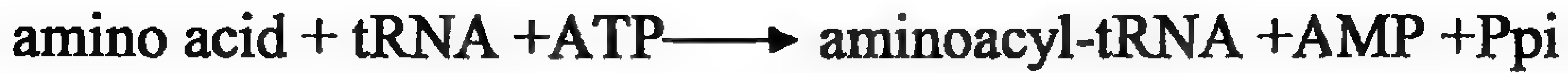
تخليق بروتينات الحليب: يحدث تخليق بروتينات الحليب الرئيسية في الغدد اللبنية ماعدا البيومين المصل وبعض الكلوبيولينات المناعية الذي تنقل من الدم وتحدث بلمرة الاحماض الامينية على الرايبوسومات المثبته على الشبكة الاندوبلازمية الخشته في الخلايا الافرازية ويحدث تخليق البروتينات في الرايبوسومات على الشبكة الاندوبلازمية الخشنه حيث تحتوي الشبكة الاندوبلازمية الخشنه على tRNA وهناك رنا ناقل لكل حامض اميني الذي تكون معه معقد اسيلي.


AA+ tRNA + ATP ⟶ amino acyl-tRNA + AMP+Ppi

هناك انزيم متخصص من amino acyl –tRNA synthetase لكل حامض اميني وهذه الانزيمات تملك موقعين ارتباط متخصصة احدهما للحامض الاميني والثاني لرنا الناقل tRNA، المخطط التفصيلي الاولي لتسلسل الاحماض الامينية للبروتينات يحتويDNA في نوية الخلية حيث يتم نقل المعلومات اللازمة في النوية الى RNA والذي توجد منها ثلاث اشكال هي رنا المرسل messenger RNA,mRNA، رنا الناقل transfer RNA, tRAN رنا الرايبوسومي ribosomal RNA,rRNA وهي

تنتقل الى السايتوبلازم وكل منها يلعب دور معين في تخليق البروتين ويحدث تخليق البروتين في الرايبوسومات الشبكة الاندوبلازمية الخشنة الذي تحتوي رنا رايبوسومي وناك رنا ناقل معين لكل حامض اكميني والذي يكون مع البروتين معقد اسيلي.





$$\text{amino acid} + \text{tRNA} + \text{ATP} \xrightarrow{Mg^{+2}} \text{aminoacyl-tRNA} + \text{AMP} + \text{Ppi}$$

amino acyl-tRNA synthetase

وهناك انزيم معين من amino acyl –tRNA synthetase لكل حامض اميني وهذه الانزيات تملك اثنان من مواقع الارتباط احدهما للحامض الاميني والاخر لرنا الناقل وتخصص tRNA يقدر بواسطة تسلسل الشفرة الوراثية anticodon الذي يرتبط بواسطة اواصر هيدروجينية مع الشفرة لرنا المراسل mRNA ويحدث التداخل بين tRNA والحامض الاميني في السايتوبلازم الا ان التفاعلات المتبقية في تخليق البروتين تحدث في الرايبوسومات الذي تكون تراكيب بنائية معقدة من رنا الرايبوسوميrRNA والعديد من البروتينات منها الانزيات والمنشطات وعوامل السيطرة وتملك الرايبوسومات في الخلايا الحيوانية قطر 22 نانوميتر ومعامل ترسيب 80S والذي تتألف من اثنان من الوحدات الفرعية الاساسية هي 40S,60S، فان الرنا الرسولي الذي يمر خلال قناة بين الوحدات الفرعية 40S,60S بينما يكون رنا الرسولي محمي من تأثير انزيم الرايبونيوكليز حيث ان رنا الرسولي يحمل المعلومات عن تسلسل الاحماض الامينية ويحمل رنا الرسولي المعلومات عن تسلسل الاحماض الامينية ويحصل تخليق الشفرة الصحيحة لرنا الرسولي بسبب مشتق الحامض الاميني هــــو N-formyl methionine الذي يرتبط الى شفرة معينه ويكون كرف نتروجيني للبروتين والذي يتحلل لانتاج ببتيدات محبة للدهن.



NH-CHO
|
CH_3-S-CH_2CH_2-CH-COOH

حيث يرتبط tRNA–acyl-amino acid الى رنا الرسولي خارج الرايبوسوم بواسطة ارتباطه الى الشفرة المقابلة وهناك توفر مدى واسع منtRNA–amino acid في البيئة الا ان فقط رنا الناقل يرتبط مع مضاد الشفرة ويحتاج الارتباط الى GTP وعدد من العوامل البروتينية السايتوبلازمية متخصصة ففي الرايبوسوم فان مجموعة الامين من

الحامض الاميني الجديد تتفاعل من خلال استبدال نيوكلوفيلي مع كربون الكربونيل للطرف الكربوني من الببتيد الموجود وفي عملية فإن الببتيد ينتقل الى رنا المرتبط الجديد مما يحرر رنا ناقل ويحفز التكثيف بواسطة peptidyltransferase الذي هو جزء من الوحد الفرعية الرايبوسومالية، وللدورة القادمة فإن acyl-amino acid–tRNA الجديد يرتبط الى رنا الرسولي ويهاجم الرايبوسوم رنا الرسولي وتحصل استطالة الببتيد المتعدد ويعمل عامل تحرير البروتين على تحفيز تحلل الرابطة بين رنا الناقل والبروتين المتكون الجديد وتخليق بروتينات الحليب في الانسجة اللبنية لغدد اللبنية حيث يطرأ عليها الغدد اللبنية عمليات تمثيل بعد الولادة وبسبب تطورات كيمياوية حيوية ناتجة عن تركيب مكونات الحليب الرئيسية حيث تحفز تلك العمليات لتركيب مكونات الحليب خلال عملية الحلب حيث تتولد بروتينات الحليب الرئيسية من بروتينات الدم لان الدم لا يكون مولد لمعظم بروتينات الحليب حيث تخلق البروتينات في الغدد اللبنية بواسطة تكوين شريط من الاحماض الامينية من الدم حيث تخلق بروتينات الحليبفي الخلايا للاغشية الافرازية اللبنية ثم افرازها الى القنوات في الغدد اللبنية تحت تاثير عوامل هرمونية وهناك هرمونات تتضمن الاستروجين، البروجسترون والانسولين الذي تحفز انقسام الخلايا بينما البرولاكتين يكون اساسي في الادامة الوظيفية للاجهزة الخلوية لافراز الحليب حيث ان تخليق الحليب في الخلايا الافرازية يكون تحت تاثير السيطرة الوراثية فالاشكال الوراثية لبروتينات الحليب المختلفة ناتجة عن دوران وراثي حيث تختلف الاحماض الامينية بين شكلين وراثيين للبروتين مما تعطي تغيرات في الصفات لتلك البروتينات فالانسجة الافرازية لغدد الحليب مترسبة في lobules وكل منها يحتوي عناقيد من الحويصلات alveoli وكل واحدة منها يحتوي طبقات منفردة من الخلايا الافرازية تحيطها lumen مركزية الذي ها يحقن الحليب وهذه الطبقة من الخلايا تعرف بالحاملات او الناقلات اللبنية فالوصف الكامل للعملية يتضمن الاعتبارات التالية:

مولدات بروتينات الحليب: الاحماض الامينية الحرة من بلازما الدم هي المولدات الرئيسية للبروتينات في الحليب حيث يحصل امتصاص الاحماض الامينية للبلازما بواسطة الانسجة اللبنية ثم يحصل تجمع في بروتينات الحليب ثم امتصاصها بواسطة الغدد اللبنية وبعض الاحماض الامينية الاساسية مثل مثيونين، فنيل الانين توجد بكميات كافية لكي تفرز في الحليب بينما البعض الاخر يمدص بواسطة الخلايا اللبنية ثم تحويلها من حامض اميني الى أخر أو تخليقها من حامض الستريك حيث ان البروتينات الرئيسية مثل الكيزينات، بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين تخلق في الرايبوسومات في المعدة الثانية بواسطة الية

خاصة لتخليق البروتين حيث ان تقدير تسلسل الاحماض الامينية في البروتينات يقع في الجينات DNA والنويات الخلوية لأن الجين يعمل كنسجة اساسية لتخليق البروتينات تعرف الناقل او المسجل للانواع المختلفة من جزيئاتRNA مثل المرسل mRNA الناقل tRNA والرايبوسومات rRNA كل واحد منها يلعب دوراً مهماً في توجية والسيطرة على تركيب البروتين فالضرع لايستطيع امتصاص الارجنين الزائد ويعتبر الكلايسين مولد للسيرين في بعض الانسجة ويعتبر الكلوكوز من المولدات لنسبة كبيرة من الكربون في السيرين والانين وكذلك يعزى الى الكلوتامين والاسبارجين والاميدات الاخرى فأن ضرع البقرة له القدرة على تخليق كل الاحماض الامينية غير الاساسية وان سرعة تركيب بيتا لاكتوكلوبيولين وبيتا كيزين تعتمد على تركيب الاحماض الامينية في الوسط، حيث تتركب البروتينات بواسطة سومات متعددة لتكوين معقدات من سلاسل ببتيدية تعرف الرايبوسومات ومرسلات RNA وهذه المرسلات تنتج في النويات وعلى هذا الاساس فأن بروتينات الحليب تتكون من بروتينات البلازما الذي تتكون في الغدد اللبنية من الاحماض الامينية لبلازما الدم والاساسيالرئيسي للتغيرات لمحتوى البروتينات الموجودة في شرايين واوردة الدم خلال مرورها الغدد اللبنية، 90% من الاحماض الامينية لبروتينات الحليب مصدرها من الاحماض الامينية الحرة في الدم او تخلق في داخل الغدد اللبنية ونشاط تكوين الكيزين وبروتينات الشرش 50 مرة اعلى من بروتينات البلازما، فأن جزيئة منفردة من الكيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين للاحماض الامينية لأي واحد من الاحماض الامينية المشتقة من بروتينات البلازما والبعض الاخر من الاحماض الامينية الحرة للدم ففي الماعز فان 90% من الفالين واللايسين للبيتا لاكتوكلوبيولين والكيزين مصدرها من عدد من الاحماض الامينية الحرة في الغدد اللبنية وعلى الاقل 70% من محتوى النوسفات موجود بشكل نوسفات غير عضوية في الدم وذلك يشير الى ان الغدد اللبنية تأخذ الاحماض الامينية الحرة والفوسفات غير العضوية من الدم لتخليق الكيزين واحتمالية هدم سريع للاحماض الامينية إلى اجزاء صغيرة من بروتينات البلازما مثل الامتصاص بواسطة الغدد اللبنية فالانسجة اللبنية تاخذ كلوتامين وحامض كلوتاميك من الدم لتجهيز على الاقل 70% من محتوى الاحماض الامينية في الكيزين مما يؤدي ذلك الى دمج كلوتامين الدم الى الكيزين و 50% من الاسبارجين والبرولين للكيزين مصدرها الاحماض الامينية الحرة للدم، الدمج المباشر لاسبارجين الدم الى كيزين الحليب وجزء مهم من الاحماض الامينية غير الاساسية للكيزين لا تكون مشتقة من الاحماض الامينية لبروتينات البلازما، كما ان الاحماض الدهنية مثل فورمات، خلات البروبيونيت؛ بيوترات والسكريات السداسية مثل الكلوكوز والفركتوز تستطيع ان تعمل كمولدات للاحماض الامينية غير الاساسية في الغدد اللبنية كما يحصل دمج ثاني اوكسيد

الكربون واليوريا والكبريتات الى بروتينات الحليب فأن تناول النتروجين بشكل حامض اميني كافي لتجهيز كل النتروجين لبروتينات الحليب المتكونه في الغدد اللبنية وان تناول الاحماض الامينية الاساسية وحامض الكلوتاميك لكل وحدة يكون مساويا تقريبا للمنتج وعلى هذا الاساس فأن بروتينات الحليب تقسم الى مجموعتين مبنية على اساس الاصل هي المجموعة الاولى مولفة من 90% من بروتينات الحليب تتضمن الفا وبيتا – كيزين، بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين، جميع هذه البروتينات تخلق في الغدد اللبنية من مجموعة الاحماض الامينية الحرة بينما المجموعة الثانية تتضمن الكلوبيولينات المناعية، البيومين مصل الدم ومعقد كابا- كيزين وهي بروتينات الدم الذي تدخل الى الحليب من مصل الدم.

تحويرات السلسلة الببتيدية المتعددة: بالاضافة الى عمليات تحلل البروتين مثل ازالة تسلسل الببتيدات فأنه يتعرض الببتيد المتعدد الى تحويرات تساهمية مثل اضافة اضافة الكلوكوز في الموقع النتروجيني والاوكسجينيO-glycosylation والفسفرة في الموقع الاوكسجيني O-phosphorylation وبعد تخليق والنقل خلال الشبكة الاندوبلازمية فأن البروتين يمر الى جهاز كولجي عن طريق الاوعية الافرازية الى غشاء القمة وتحدث التحويرات التساهمية في بعض النقاط وهذه التحويرات يمكن ان تكون co-translational الذي تحدث عندما استطالة السلسلة او post-translational والتشقق التحللي للببتيدات هو co-translational وهو اضافة الكلوكوز في الموقع النتروجيني الذي فيه السكريات المحدودة تنتقل انزيميا الىsparaginyl في السلسلة عندما يوجد في شفرة التسلسل Asn-X-Thr/Ser عندما X هو أي حامض اميني ماعدا البرولين ويحصل تكوين اواصر ثنائية الكبريتيد بين السلاسل بينما تظهر O-glycosylation ,O-phosphorylation من نوع post-translational وتتأثر عملية اضافة السكر من البروتينات السكرية المعينه في الحليب وخاصة الكيزين بواسطةglycosyl transferases وهي ثلاث انزيمات المرتبطة في الغشاء والذي تقع في جهاز كولجي والفسفرة في الموقع الاوكسجيني O-phosphorylation الذي يتضمن نقل كاما فوسفيت من ATP الى السيرين او الثريونين الذي تحدث في تسلسل Ser/Thr-X-A حيث ان X أي حامض اميني و A أي حامض اميني حامضي مثل حامض الاسبارتيك والكلوتاميك او الحامض الاميني المفسفر وتتاثر الفسفرة بواسطة casein kinases الذي تقع بصورة رئيسية في اغشية كولجي بالاضافة الى الصرح triplet الصحيح فأن التكوين الموقعي للبروتين مهم لعملية لفسفرة السيرين لأن ليس كل السيرينات موجودة في الكيزين في تسلسل صحيح تحصل فسفرتها بعض السيرينات في بيتا

لاكتوكلوبيولينات تحدث في تسلسلات Ser- X-A الا انها لا تكون مفسرة بسبب الانطواء للبروتين ومعقد كولجي هو موقع تكوين حبيبة الكيزين الذي يكون في ارتباط مع اكالسيوم والذي يكون متجمع بواسطة اوعية كولجي وترتبط سلاسل الببتيد المتعدد لتكوين الحبيبات الفرعية ومن ثم الحبيبات قبل الافراز.

التركيب البنائي والايضاح لجينات بروتين الحليب: ازالة بعض البروتينات غير المرغوبة والتغير في تسلسل الاحماض الامينية بواسطة الطفرة الوراثية تؤدي الى تحوير الصفات الوظيفية للبروتين او نقل جين بروتين الحليب الى المضيف الميكروبي أو النباتي وهذا الموضوع هو خارج دراسة كيمياء الالبان.

تناول الاحماض الامينية بواسطة اللبائن: يعزى تخليق البروتين بواسطة الغدد اللبنية الفارزة الى تناول الاحماض الامينية وكفاءة دمجها الى البروتين فأن الغدد اللبنية تدمج كلايسين وفالين الى البروتين بنفس السرعة وان تخليق بروتينات الحليب بواسطة الغدد اللبنية للماعز يظهر بأن تناول النتروجين بشكل حامض اميني كافي لتجهيز كل النتروجين لبروتينات الحليب المركبة في الغدد اللبنية وان تناول الاحماض الامينية الاساسية وحامض الكلوتاميك فان لكل وحدة وقت يكون مساوي تقريبا للمنتجة في الحليب بينما تناول السيرين اقل من الانتاج، تناول الاحماض الامينية غير الاساسية الاخرى تكون متغيرة فأن امتصاص الارجنين اكثر من متطلباته في بروتينات الحليب ونسبة كبيرة من الاحماض الامينية غير الاساسية لبروتينات الحليب لا تخلق في الغدد اللبنية لان قابليتها لتخليق الاحماض الامينية غير الاساسية تكون محدودة لبعض اعضاء الجسم لذلك يجب تناولها من الغذاء وتناول الاحماض الامينية بواسطة الغد اللبنية يعزى الى ثلاث عوامل هي التركيز النهائي، عملية الاستخلاص وسرعة الجريان حيث ان مجرى الدم يقدر كمية الاحماض الامينية المستلمة الى الغدد اللبنية لكل وحدة ومن ثم عملية الاستخلاص الذي بواسطتها الاحماض الامينية تمتص الى الخلايا الافرازية حيث ان التركيز الشرياني ناتج عن سرعة الدخول الى الدورة الدموية الذي تقدر بواسطة عامل مثل التحليل المائي للبروتين الذي تختلف من مادة لاخرى ومع مرحله الحلب حيث توجد هناك علاقة بين سريان الدم وانتاج الحليب ففي حالة الابقار والانسان فإن تلك النسبة تكون 1:500 الا انه في المراحل المبكرة تكون منخفضة وهي 1:390، ففي الماعز وفي المراحل المتاخرة تكون مرتفعة عندما النسبة منخفضة وذلك يعني ان الغدد كفوءة في الاستفادة من مولدات الدم لتخليق الحليب وكفاءة الامتصاص من الدم يعبر عنها النسبة المئوية للاستخلاص وهي تتراوح من 0,1% للسيرين

الى 77% للمثيونين في الماعز وفي الابقار من 3% للكلايسين الى 56% لليوسين ومعدلل الاستخلاص للاحماض الامينية الاساسية يكون اكثر ارتفاع من الاحماض الامينية غير الاساسية 36%،24% على التوالي في الابقار و54%، 25% في الماعز.

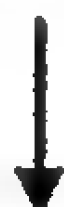
الية تخليق بروتينات الحليب في الغدد اللبنية: تركيب البروتينات في الغدد اللبنية يحدث في السايتوبلازم على الرايبوسومات حيث تتم السيطرة على تسلسل الاحماض الامينية في البروتين بواسطة DNA خلال mRNA لدمج الاحماض الامينية لتكوين البروتين حيث تتضمن خطوات اساسية تحدث في للانسجة اللبنية بشكل متسلسل للاستفادة من الاحماض الامينية لتركيب البروتين حيث ان تقدير تسلسل الاحماض الامينية في البروتينات يقع في الجيناتDNA والنويات الخلوية لان الجين يعمل كنسخة اساسية لتركيب البروتينات الذي تعرف الناقل او المسجل للانواع المختلفة من جزيئات RNA مثل المرسلmRNA، الناقل tRNA والرايبوسوماتrRNA وكل واحد منها يلعب دورا مهما في توجية والسيطرة على تركيب البروتينات فأن tRNA تكون متخصصة لكل 20 حامض اميني الذي تندمج لتكوين البروتين الذي ترتبط تساهميا في الخلايا لتكوين مشتقات aminoacyl ثم نقلها الى الرايبوسومات والذي تتالف من جزيئات حوالي 55% من tRNA و45% من بروتين وكل tRNA يحتوي شريط نيوكلوتيد معين الذي ترتبط الى شريط نيوكلوتيد في mRNA المرتبط مع الرايبوسومات وهذه العملية تجعل الحامض الاميني يرتبط الى tRNA القريبة الى البعض الاخر لذلك فان اصرة الببتيد يمكن تكوينها بواسطة تفاعلات انزيمية وهذه العملية تعرف عملية نقل الاحماض الامينية الذي فيها يحصل ارتباط الاحماض الامينية واحد بعد الاخر لتكوين ببتيد متعدد حيث ان بعض Mrna يكون متخصص لبعض بروتينات الحليب المعزوله من الانسجة اللبنية لبعض الاجناس وهي التي تسيطر على الاشكال الوراثية للبروتين في بعض السلالات وممكن ان يحدث تحوير للبروتينات بعد عملية التركيب حيث يطرأ عليها تحليل مائي معين ومن التحويرات الاخرى للبروتين هي اضافة الفسفور لبعض السيرين او التربتوفين في الكيزين، العملية تحدث بوجود انزيم protein kinase الذي تعمل في اجسام كولجي حيث تنقل الفوسفات من ATP الى البروتين لتكوين مجموعة فوسفاتCH_3-O-PO_3H ثم تحدث اضافة الكربوهيدرات للبروتين بوجود انزيم glycosyl transferase الذي تحدث في اجسام كولجي حيث يحصل اتصال نتروجين – اسيل كلوكوز امين في ذرة الكربون رقم –1 او نتروجين امايد للحامض الاميني الاسبارجين او الهيدروكسيل في السيرين والتريونين وحيث ان اضافة الكربوهيدرات مثل كالاكتوز ونتروجين– اسيل حامض النيوراميك بواسطة نقلها

من سكريات نيوكلوتيد لتكوين سكريات متعددة ترتبط الى البروتين حيث ان كابا-كيزين هو كلايكوبروتين وكميات قليلة من الفا لاكتالبيومين والشكل النادر من بيتا لاكتوكلوبيولين او تحوير البروتين بواسطة تكوين روابط كبريتيد ثنائية بواسطة التداخلات بين اثنان من الاحماض الامينية مثل السستائين اما في او بين سلاسل الببتيد متعدد الا ان الجانب الذي يحدث فية التفاعل في الخلية يكون غير معروف ومن غير الممكن ان تحصل تداخلات لاثنين او اكثر من روابط الكبريتيد الثنائية الذي تتكون بين الاحماض الاكمينية مثل السستائيين ويحصل تحنيز الاحماض الامينية بواسطة ATP حيث ان مجموعة الكربوكسيل من الاحماض الامينية الذي ترتبط بواسطة اواصر ذات طاقة عالية الى حامض adenylic acid حيث يحدث التفاعل بمساعدة انزيم aminoacyl synthetaseبوجود ايون المغنيسيوم.


Amino acid +ATP ⟶ aminoacyl-AMP-enzyme + Ppi

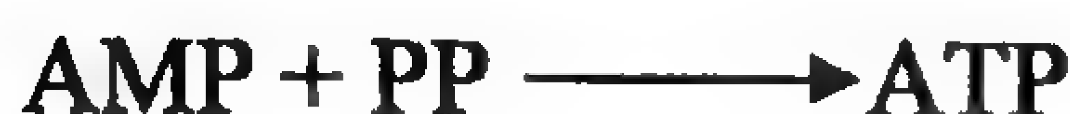
حيث يكون الانزيم معقد مع amino acid –AMP وهذا المعقد يصطدم بواسطة tRNA مما يحرر الانزيم وبنفس الوقت ينتقل الحامض الاميني الى مجموعة الهايدروكسيل من الرايبوز بواسطة استرة مجموعة الكربوكسيل للحامض الاميني.


Aminoacis–AMP-enzyme+tRNA




Amino acid–tRNA+AMP+enzyme

يحصل تحرير AMP والانزيم مع PP الذي تستعمل في تكوين ATP مرة ثانية


AMP + PP ⟶ ATP

حيث يحصل تنشيط الاحماض الامينية الفردية بوجود Mg^{+2}, ATP وانزيمات محفزة لتكوين انزيم مرتبط الى acyl-adenylat- amino وفوسفات غير عضوية Ppi فالاحماض الامينية المحفزة تتحول الى tRNA الذي يرتبط بواسطة رابطة استر الى جزيء رايبوز للادنين الطرفي الا ان الدراسات الحديثة تشير بأنtRNA يكون اساسي لنشاط الانزيمات المحفزة للاحماض الامينية المماثلة، فأنmRNA الذي تحمل الصفة الوراثية للبروتين من شريطDNA مع رايبوسومات متعدده وتعمل كخريطة لتركيب البروتين، فان

جـزيء tRNA مع حامض اميني لتكوين ببتيد يرتبط خـلال اتصاله مع mRNAوخـلال حركـة الرايبوســومات معmRNA، فـأن الـدليل الـوراثي الـذي منـه التسلسـل الصحيح للحـامض الامـيني في الـبروتين وفي نهايـة mRNA، الرايبوسـوم وســلسلة الـبروتين الكامـل،tRNA تتحـرر مـن الرايبوسـومات الثابتـه في السـومات المتعـددة، فـأن تركيـب البروتيـن بواسطة الغدد اللبنية الفارزة يتبع ثلاث خطوات رئيسية هي:

الخطوة الاولى: وهي تنشيط الحامض الاميني عندما يرتبط مع ATP لتكوين معقد بـين مجموعـة الكربوكسـيل للحـامض الامـيني والفوسـفات مـنAMP وهـذا التفاعـل يحـدث بواسطة تبــادل PP الفوسفات الاحادي الىATP او بوجـود هيدروكسيل امـين لتكـوين hydroxamide للحـامض الامـيني حيـث يقـدر التربتـوفين علـى الاقـل 80% مـن نشـاط الحامض الاميني الكلي والنشاط العالي للثريونيــن الذي يلعب دوراً مهماً في هذه المرحلة.

الخطـوة الثانيـة: الخطـوة الثانيــة لتركيـب الـبروتين تتضـمن نقـل الحـامض الامـيني مـن amino acid –AMP الىtRNA فـإن كميـة مـن الاحمـاض الامينيـة تـرتبط الى tRNA اعتمـادا علـى الحـامض الامـيني وتركيـز tRNA، فـأن دمـج الحـامض الامـيني الى tRNA بواسطة الغدد اللبنية يعتمد على تركيز الانزيم المحفز للحامض الاميني و tRNA حيث ان ارتباط tRNA مع الحامض الاميني يزداد عندما كمية اضافية من t RNA تحفز في الغدد اللبنية.

الخطوة الثالثة: تتضمن نقل الحامض الاميني من tRNA الى الميكروسوم مما يعطي تركيب سلسلة الببتيد المتعدد وهناك على الاقل 20 انزيم تقابل 20 حـامض امـيني حيـث انه يمكن ان يطون هناك اكثر من جنس واحد منRNA متخصصة لـنفس الحـامض الاميني والانزيم على الاقل يملك جانبين فعاله احداهما للتعرف على الحامض الاميني والاخرtRNA حيـث تنقـل المعلومـات الوراثيـة عـن البروتيــن مـن DNA بواسـطة mRNA حيـث ان تركيب البروتين يحدث على سطح الرايبوسومات الذي تكون جزيئات خلوية صغيرة مصنعة من rRNA وبروتين.

مراحل تكوين البروتينات في الضرع: الية التركيب الحيوية للبروتينـات تلعـب دوراً مهماً في تاريخ الكيميـاء الحياتيـة حتـى عـام 1950 ولا تعرف البروتينـات فيمـا اذا كانـت مركبات كيمياوية معينه الوزن الجزيئي ذات تركيب كيمياوي معين مـن الاحمـاض الامينيـة وتسلسل تلك الاحماض الامينية الا انـه بسـبب التطـورات الحديثـة والمعرفـة العلميـة حـول

عملية تركيب البروتين ادت الى حل المشاكل السابقة حول البروتينات والذي تشير بأن تركيب البروتين هو معقد لالية تركيب حيوي تحتاج الى عدد من الانزيمات وجزيئات كبيـــرة اخرى ثم تحتاج رايبوسومات بروتينية وانزيمات تحفز الاحماض الامينية ثم عوامل تحفيز لتثبيت المراحل الاولية والنهائية لتكوين الببتيدات ثم عدد كبير من الانزيمات للعملية النهائية للانواع المختلفة من البروتينات بالاضافة الى وجود عدد من الاحماض النووية الناقله او المرسله بالرغم من العمليات المعقدة، فأن تركيب البروتين يحدث بسرعة عالية، فأن اكتشاف الرايبوسومات عام 1950 ثم الاحماض النووية الناقله tRNAوالمرسلهmRNA ادت الى التعرف على الخطوات الرئيسية في تركيب البروتين ومن ثم توضيح الدليل الوراثي للاحماض الامينية وهناك مســالك لتركيب بروتينات الحليب الذي تمر خلال مراحل مختلفة مع انواع مختلفة من RNA الذي تتضمن نقل الصفة الوراثية من DNA في RNA ومن ثم نقلها الى الرايبوسوم في تسلسل الاحماض الامينية لسلسلة الببتيد المتعدد حيث يحصل تنشيط ابتدائي للاحماض الامينية بواسطة ارتباطها معtRNA حيث تتضمـــن العملية عدد كبير من الانزيمات ومن المراحل الرئيسية لتركيب البروتين هي:

1. مرحلة تنشيط الاحماض الامينية: تحدث هذه المرحلة في السايتوسول وليست الرايبوسوم حيث تحتاج تلك المرحلة الى 20 حامض اميني الذي ترتبط تساهميا الى ناقل معين من RNA بوجود طاقة ATP وهذه التفاعلات تحدث بوجود 20 انزيم من amino acyl-t RNA synthetase المحفز بواسطة ايون المغنيسيوم حيث ان كل انزيم متخصص لحامض اميني واحد ولناقل واحد tRNA لانه يوجد حوالي 20 من tRNA ويعمل tRNA كموصل في نقل الاحماض الامينية الى البروتينات حيث ان tRNA هي جزيئات نوية مفردة صغيرة نسبيا توجد في المايتوكوندريا ذو وزن جزيئي 24000-31 وتحتوي من 73- 93 جزيئة نيوكلوتيد حيث ان لكل حامض اميني له tRNA واحد بعض الاحماض الامينية لها اثنان او اكثر فأن تكوين البروتين يحتاج على الاقل 32 جزيئة نووية للتعرف على كل ادلة الحامض الاميني وهناك رابطة استر بين الحامض الاميني و tRNA تملك طاقة عالية حيث يطرأ تحليل ATP الىPP مما يعطي طاقة عالية الذي تساعد في تنشيط الاحماض الامينية مما تجعل التفاعلات غير عكسية وهناك انزيمات متخصصة لكلا من tRNA والاحماض الامينية القابله لها فاذا ارتبط حامض اميني الى tRNA عن طريق الخطأ سيكون amino

acid tRNAغير مناسب فأن وجود DNA polymerase له القابلية لتصحيح الخطأ.

2. مرحلة التثبيت:Initiation مرحلة تثبيت الاحماض الامينية في سلسلة الببتيد فأن كل mRNA يحمل دليل للببتيد الذي يجب تركيبة، حيث تربط وحدات فرعية صغيرة من الرايبوسومات المرتبطة الى tRNA لتكوين معقد ثابت حيث يحصل تثبيت زوج قاعدي من الحامض الاميني المثبت مع شريط ثلاثي لنيوكلوتيد معين او ادله على mRNA، فأن تلك الارشادات كبداية لتكوين سلسلة ببتيد، هذه العملية تحتاج الى guanosine triphosphate,GTP تحفز بواسطة بروتينات السايتوسيل معينة تدعى عوامل تثبيت وايون المغنيسيوم.
3. مرحلة الاستطالة Elongation: تحصل استطالة السلسلة الببتيدية بواسطة ارتباط تساهمي لوحدات الاحماض الامينية حيث ينتقل كل حامض اميني الى الرايبوسوم ويوضع في المكان الصحيح بواسطة tRNA حيث تكون زوج قاعدي للدليل القابل في mRNA ثم تحفيز الاستطالة بواسطة بروتين السايتوسيل تعرف عوامل الاستطالة مع ايون المغنيسيوم، فالطاقة اللازمة لبناء كل-aminoacyl tRNA وحركة الرايبوسومات مع mRNA بواسطة دليل واحد لكل حامض اميني واحد تاتي من عملية نمو الببتيد.
4. مرحلة الانتهاء او التحرير: يحصل اكتمال سلسلة الببتيد الذي تكون معلمة او محددة بواسطة الادله النهائية فيmRNA الذي تحفز بواسطة عوامل الانتهاء للببتيد المتعدد.
5. مرحلة الطوي والتصنيع Folding & Processing: لكي تعطي الشكل الفعال الحيوي الطبيعي للبروتين يجب ان تطرأ للببتيد عملية اغناء الى الشكل الصحيح قبل وبعد عملية اغناء الببتيد الجديد ثم تطرأ عملية تصنيع بواسطة نشاط انزيمي لازالة الاحماض الامينية المثبة لارتباط الفوسفات، المثيل، الكربوكسيل، مجاميع اخرى لبعض الاحماض الامينية او لارتباط السكريات المتعددة حيث تحدث تلك العمليات بوجود انزيمات ومساعدات الانزيمات لازالة الاحماض الامينية المثبته فتتم الاشارات لتحوير الاحماض الامينية الطرفية والمجاميع المرتبطة بالانزيم لارتباطها بالمجاميع الاخرى مثل الفوسفات والكربوهيدرات.

اضافة الفسفور الى الكيزين في الضرع: ترتبط مجموعة الفوسفات بواسطة رابطة استر الى مجموعة الهيدروكسيل في الحامض الاميني السيرين، الثريونين والتيروسين لتكوين

فوسفوبروتينات حيث ان 40% من الفسفور للالفا- كيزين يوجد بشكل مجموعة استر احادية مرتبطة الى السيرين و 40% من مجاميع الفسفور بشكل استر ثنائيةO-P-N و20% من الفسفور بشكل مجاميع استر ثلاثية عند نزع الفسفور كليا يتحول البروتين الى وحدات فرعية صغيرة تظهر بأن سلاسل الببتيد مرتبطة عرضيا بواسطة فسفور ومعظم الفسفور في بيتا- كيزين يوجد بشكل مجاميع استر ثنائية.

O-P-D في تركيب الكيزين فان اورثوفوسفات مشتقة من الدم الذي تندمج اما بواسطة اضافة فسفور الى الاحماض الامينية الحرة او من ببتيد متوسط بينما الذي تعطي مجاميع احادية الاستر وبعض المتبقي يضاف الى البروتين الكامل فأن هناك انزيم يساعد في نقل الفوسفات من ATP الى الحامض الاميني سيرين في الكيزين يعرف phosphoprotein kinase الذي يساعد في نقل الفوسفات منATP الى الحامض الاميني حيث يحصل دمج سريع للفسفور في الغدد اللبنية وسرعة دمج الفسفور الى الكيزين تكون معروفة بسرعة الدوران العالية وهذا ما يشير الى السرعة العالية لتركيب الكيزين مقارنة الى الدهن في الغدد اللبنية فالجزء الرئيسي من الفسفور في الكيزين يدمج بسبب اضافة الفسفور الى سلسلة الببتيد قبل ازالة الارتباطات الجانبية في المرحلة النهائية لتركيب البروتين حيث ان اضافة الفوسفات تضيف شحنات سالبة الى الببتيدات، ففي الحليب فأن الكيزين يحتوي عدد من مجاميع الفوسفات المرتبطة مع السيرين الذي ترتبط الى الكالسيوم الايوني لان كلا من ايونات الكالسيوم والفوسفات بالاضافة الى الاحماض الامينية تكون لازمة بواسطة الطفل الرضيع وفسفرة مجموعة الكربوكسيل للسيرين تحتاج انزيمات منشطة مثل glycogen phoshporylase واضافة الفسفور الى الكيزين تحدث في جهاز كولجي بسبب وجودcasein kinase الذي يحدث في التسلسل -Ser/Thr-x Glu/Serp عندما يكون الثريونين هو بديل للحامض الاميني الانين في الموقع 53 في الشكل D من الفا – اس – كيزين فان تلك الاحماض الامينية يضاف لها الفسفور وكذلك استبدال الحامض الاميني كلوتامين في الموقع 37 بواسطة اللايسين فان اضافة الفسفور الى الحامض الاميني السيرين في الموقع 35 في الشكل C من بيتا- كيزين وكذلك استبدال الاسبارجين بواسطة الكلوتامين في التسلسل فإن السيرين في الموقع 41 من الفا – اس – 1- كيزين يضاف له فسفور لينتج α_{s0}-cn الا ان التسلسل Thr-x-Asp لايظهر فيه اضافة فسفور كما هو الحال في الفا– اس –1- كيزين في الموقع 39 للحامض الاميني الثريونين وكذلك الفا- اس – كيزين للحامض الاميني الثريونين في الموقع 72، 138 او بيتا- كيزين في الحامض الاميني الثريونين في الموقع 41 وقد وجد بأن الحامض الاميني

التريونيـن لا تظهر له فسفرة مثل السيرين ما عدا حالة واحدة معروفـة فقط في الشـكل D من الفا-اس-1- كيزين حيث ان التســـلسل Thr-x-Glu يحدث اربع مرات في الفا - اس-2- كيزين، فأن التسلسل يكون غير كفوء للتحوير فالاحماض الامينية الذي يحصل لها اضافة فسفور يجب ان تقبل التداخل مع casein kinase وهـي معرضـة الى تركيـب غـير مرتب او تركيب بيتا او حلزون عشوائي وهذه الاحماض الامينيـة تكـون منـاطق قطبيـة غـير ثابتـه تركيبيـا حيـث ان التسلسـلات في الفـا لاكتـالبيومين للسـيرين في الموقـع 76 وبيتـا لاكتوكلوبيولين في الموقع 110 للحامض الاميني سيرين تكون مطمورة في بعض انواع مـن التركيب او اضافة الفسـفور وكابـا- كيـزين هـي حالـة خاصـة حيـث ان عـدد مـن الاحمـاض الامينيـة يحـدث فيهـا تسلسـل معـروف الا انـه يحـدث منـع لاضـافة الفسـفور بسـبب وجـود كربوهيدرات سابقة او قريبة من الحامض الاميني الحساس.

اضـافة الكربوهيـدرات الى البروتينـات في الضـرع: تحـدث اضـافة الكربوهيـدرات الى البروتينات في جهازكولجي حيث ترتبط الى التريونين في المواقـع 133، 131، 135 او 136 في الشكل A من كابا- كيزين حيث يستبدل التريونين في الموقع 136 بواسطة ايزوليوسين في الشـكل B مـن كابـا- كيـزين فـأن هنـاك عـدد مـن الاحمـاض الامينيـة الـتي تضـاف لهـا الكربوهيدرات من ضمنها 135 حيث تحدث عند التركيبβ-turns وكل الاحماض الامينية الذي تقع ضمن هذا التركيب من كابا-كيزين تملك كربوهيـدرات لـذلك فـأن حليـب الانسـان يملك ثلاث مرات كربوهيدرات اكثر من حليب الابقار لأن تسلسل الاحماض الامينية للحليب البشـري يملـك ضـعف عـدد الاحمـاض الامينيـة في منطقـة β-turn حيـث تـرتبط تلـك الكربوهيدرات ارتباط تساهمي خلال او بعد تركيب سلسلة الببتيد ففي بعض البروتينـات ترتبط انزيميا الى الارجنين بينما في الاخرى ترتبط الى السيرين او التريونين.

تكوين الروابط العرضية للكبريتيد الثنائي: عدد مـن البروتينـات يحصـل لهـا بعـد عملية الانحناء الى الشكل الطبيعي ارتباط عرضي تساهمي بواسطة تكوين مجاميع كبريتيـد ثنائيـة انزيميـا للحامـــض الامـيني السسـتين في سلسـلة ببتيديـة واحـدة او بـين سلسـلتين تساعد في حماية الشكل المنحني الطبيعي في جزيئة البروتين من الدنترة.

تفاعلات الكربوكسيل: تضاف مجاميع اضافية من مجاميع الكربوكسـيل الى حـامض الكلوتاميك والاسبارتيك لـبعض البروتينـات بعـد عمليـة الانحنـاء وخـلال عمليـة التكـوين النهائية للبروتين في الغدد اللبنية.

التجمع الحيوي لحبيبات الكيزين في الضرع: يوجد الكيزين في حويصلات كولجي حيث ترتبط الوحدات الفرعية بسبب وجود الفوسفات والكالسيوم لتكوين الحبيبات الذي يحصل مرور الكالسيوم، الفوسفات والمكونات غير العضوية الاخرى خلال الغشاء الى حويصلات كولجي فعندما يكون تركيز الكالسيوم والفوسفات كافي لتكوين الحد الادنى من $Ca_9(PO_4)_6$ اللازم لتكوين الحبيبة مما يؤدي ذلك الى تكوين حبيبة الكيزين مما يجعل حويصلات كولجي تتحرك الى السطح ويحصل انحلال غشاء الحويصله مع الغشاء البلازمي مما يؤدي ذلك الى جعل المحتويات تفرغ الى تجويف خلوي ذو عيون مما يحصل نمو الحبيبات الذي يكون نموها في البداية محدود بواسطة كمية محدودة من البروتين في تجويفات كولجي الذي يستمر في التجويف الخلوي حتى يصبح قطرها كبير لغاية ميكروميتر واحد.

السيطرة الهرمونية على تركيب البروتين بواسطة الغدد اللبنية: تطرأ تغيرات في الغدد اللبنية خلال الحمل والافراز، تلك التغيرات الذي يسيطر عليها بواسطة الهرمونات فأن تركيب كل مكونات الحليب الرئيسية مثل الدهن، اللاكتوز، البروتين تتكون تحت تاثير سيطرة الهرمونات وخلال الحمل والافراز فأن التحفيز الهرموني يزيد من سرعة تركيب مكونات الكيزين الرئيسية الاربعة في الغدد اللبنية فان اقصى تركيب للكيزين وبروتينات الشرش مثل الفالاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبيولين تصل بعد 48 ساعة، وهناك ثلاث هرمونات تكون ضرورية لتطوير الحويصلات الافرازية في الانسجة اللبنية هي insulin ,prolactin ,hydrocortisone.

العوامل المضادة للبكتريا الطبيعية في الحليب Natural Antimicrobial agents: هناك العديد من المضادات البكتيرية الطبيعية في الحليب الذي تعمل اما على وقاية الغدة اللبنية من الالتهابات أو منع الاصابة عند مص الضرع ومنها اللاكتوبيروكسيديز وهناك عدة اليات دفاعية في الحليب هي النظام المناعي، phagocytosis والبروتينات القاتلة للبكتريا bactericidal, bacterostate والانزيمات في الحليب الذي لها القدرة اما ان تقتل البكتريا أو توقف نموها.

1. **النظام المناعي:** يتكون من مثبطات تسمى الكلوبيولينات المناعية والذي هي اجسام مضادة تجاه مضادات جينات معينة antigens الذي غالبا ما تكون البكتريا والاجسام المضادة للبكتريا موجودة في الحليب والذي تنتج في الضرع مثل الكلوبيولينات المناعية من نوع A او تنتقل الى الحليب من الدورة الدموية مثل الكلوبيولينات المناعية من نوع G وأهميتها حماية ووقاية الرضيع للاجسام المضادة وهي تقلل من الاصابة

بامراض الضرع من خلال مقاومة السموم الناتجة خلال المرض او تعمل opsonins لتسهيل engulfment للبكتريا بواسطة كريات الدم البيضاء leucocytes.

2. **البلعمة Phagocytosis**: وهي وظيفة التهام البكتريا المرضية من الجسم بواسطة، وهي النظام الدفاعي الثاني تجاه الاصابة وظيفتها وقاية الضرع من الاصابة بمرض التهاب الضرع ومحتوى كريات الدم البيضاء في الضرع غير المصاب هو 100000 الى 500000 خلية\مل والذي 10% منها هو polymorphenuclear leucocyte,PMN حيث ان الضرع المصاب يفرز حليب يحتوي 10000000 خلية\مل الذي منها 90% هو PMN ويحصل قتل البكتريا بواسطة PMN اقل فعالية في الحليب من في الدم لان كميات كبيرة من دهن الحليب والكيزين.
3. **بروتينات الشرش**: بروتينات الشرش لها القدرة اما ان تعيق نمو البكتريا او قتلها مباشرة وهو نظام دفاعي غير متخصص منها اللاكتوفيرينات واللايزوزيم واللاكتوبيروكسيديز:

أ. **اللاكتوفيرين**: اللاكتوفيرين او اللاكتوترانزفيرين lactotransferrin هو ببتيد متعدد موجود في اللبأ وحليب الابقار والانسان وهو احد البروتينات الموجودة في بروتينات الشرش في الحليب وهو بروتين مرتبط مع الحديد يشبه الترانزفيرين وتركيز اللاكتوفيرين يزداد في الافراز من الحيوانات المصابة او غير الحلوبه وهو يمنع نمو البكتريا من خلال ارتباطه مع الحديد الحر حيث ترتبط ذرة حديد مع اللاكتوفيرين مما يجعله غير متوفر للبكتريا مما يوقف نموها ويثبط تكاثر البكتريا من خلال عدم استفادتها من الحديد وهو يحدد نمو بكتريا Bacillus subtilus,E.coli ويملك نشاط مثبط للبكتريا عندما يتم نزع الحديد منه.

ب. **اللاكتوبيروكسيديز**: انزيم موجود طبيعيا في الحليب وهو مكون من سلسلة متعددة الببتيد منفردة وزنها الجزيئي 78000 دالتون فحليب الابقار غني في النظام الانزيمي ومحتواه مرتفع في حليب الابقار مقارنة مع حليب الجاموس وهو في ارتباط مع بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات الذي تنتج هايبوثايوسيانيت و cyanosulfuric acid الذي تقتل او تثبط البكتريا وتطيل من قابلية حفظ الحليب الخام بدرجة حرارة الغرفة وهذا النظام فعال تجاه Compylabacter jejuni, E.coli Listeria monocytogenes, Sta. Typhimurium، البكتريا السالبة لصبغة كرام اكثر حساسية للنظام من الموجبة لصبغة كرام حيث

ان هذا النظام تأثير على الانزيمات المحلله لسكر اللاكتوز والغشاء الداخلي للبكتريا مما يسبب فقد مكونات.

ج. انزيم اللايزوزيم: انزيم طبيعي في الحليب يستخدم كمادة حافظة له تأثير مثبط للعديد من الاحياء المجهرية الذي تسبب تلف الحليب من L.monocytogenes ,Clostridium botulinum Sallmonella typhii وتزداد فعاليته كمضاد للبكتريا عندما يستعمل في ارتباط مع الاسكوربيك والملح والعوامل المكلبجة مثل EDTA وحامض الفايتيك ويمكن استعمال الانزيم لمنع تطور البكتريا المرغوبة.

4. الاحياء المجهرية: تستعمل البكتريا المنتجة لحامض اللاكتيك لحفظ بعض الاغذية مثل lactobacillus ,lactococcus ,leuconostoc ,pediococcus وهذه الاحياء المجهرية تنتج نواتج ايضية مضادة للبكتريا مثل bacteriocins ,H_2O_2 ,organic acids ,reutenin ,diacetyl، الذي لها القدرة على قتل او تعليق او تعيق نمو البكتريا وبصورة خاصة المرضية وكذلك الذي تسبب تلف الحليب، فأن bacteriocins له تطبيقات واسعة في الصناعات الغذائية.

أ. البكتريوسينات: هي بروتينات تحتوي جزيئات كبيرة الذي تعمل كمضادات لنمو البكتريا لانها تثبط نمو البكتريا المرضية مثل L. monocytogenes وهي لا تحدث أي تغير في الصفات الحسية للاغذية ومن اهم انواعها هي nicin ,diplococcin ,leucocons, pediorcin.

النيسين Nicin: النيسين هو مضاد حيوي يعود الى bacteriocin المنتج بواسطة بعض السلالات لبكتريا البادىء Lactobacillus lactis الذي تثبط البكتريا الموجبة لصبغة كرام وتمنع نمو السبورات البكتيرية وهي غير فعاله تجاه البكتريا السالبة لصبغة كرام والخمائر والاعفان ويستعمل النيسين في ارتباط مع EDTA لقتل البكتريا السالبة لصبغة كرام وعمل النيسين ضد البكتريا الموجبة لصبغة كرام يسبب تشقق الغشاء السايتوبلازمي للاحياء المجهرية مما تفقد المركبات السايتوبلازمية مثل الادينوسين، ثلاثي الفوسفيت، ايونات البوتاسيوم والاحماض الامينية وعملها ضد السبورات البكتيرية هو بسبب ارتباطها مع السلفاهيدريل للبروتينات ويكون النيسين مقاوم للحرارة وفعال في مدى واسع من الاس الهيدروجيني وغير سام وسريع الهضم وبسبب

تلك الصفات فان النيسين امين الاستعمال كمادة حافظة ويستعمل في منع تلف الاغذية المعامله حراريا وهو غير فعال في بعض الاغذية

ثنائي الخلات diacetyl: ينتج بفعل بعض سلالات البكتريا المنتجة لحامض اللاكتيك لها القابلية لانتاج ثنائي الخلات كمادة ايضية ثانوية خلال ايض السترات، او بفعل بعض السلالات Streptococcus,leuconostoc,lactobacillus الذي لها القدرة ان تنتج ثنائي الخلات كمركب ايضي ثانوي خلال ايض السترات الذي تتحول الى ثنائي الخلات وزيادة انتاج البيروفيت المنتج من الستريت يتم تحويله الى ثنائي الخلات، التأثير المضاد للبكتريا لثنائي الخلات هو اكثر فعالية تجاه البكتريا السالبة لصبغة كرام والخمائر والاعفان من الموجبة لصبغة كرام لها قابلية التداخل مع الارجنين الذي تستفاد منه الخلية وتزداد فعاليته عند الارتباط مع الاحماض العضوية مثل حامض اللاكتيك والخليك الذي تساعد في خفض الاس الهيدروجيني الذي يمكن الاستفادة منه كمادة حافظة قليلة الاهمية بسبب حاجتها الى كمية كبيرة منها و لايصلح كمادة مضادة للبكتريا في المنتجات غير المتخمرة بسبب طبيعتها الطيارة وعطائها طعم مميز.

Reuterin: وهو مركب ناتج عن فعل Bacto. Reuterii غير بروليني وهو ذو قابلية ذوبان عالية وهو فعال في الاغذية متعادله الاس الهيدروجيني وهو يثبط انزيم ribonucleotide reductase في الاحياء المجهرية.

الاحماض العضوية: يحصل عليها من مشتقات نباتية او منتجة خلال التخمر للاغذية بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك ويستفاد منها للسيطرة على التلف الميكروبي للاغذية ومنها حامض اللاكتيك، حامض الخليك، حامض البنزويك، حامض البروبيونيك، حامض الستريك، حامض الفورميك، حامض التارتاريك الذي تخفض الاس الهيدروجيني للمادة الاساس مما تغير من غلاف الخلية فان حامض اللاكتيك الناتج عن التخمر بفعل بكتريا حامض اللاكتيك يثبط نمو البكتريا المكونه للسبورات وغير فعال تجاه الخمائر والاعفان، حامض الخليك له تاثير مثبط اكثر من حامض اللاكتيك وهو يثبط الخمائر والاعفان والبكتريا، حامض البروبيونيك يوقف ايض الخلية في الفطريات والبكتريا من خلال تثبيط بعض الانزيمات مما يمنع تلف الاغذية حامض الستريك يثبط نمو البكتريا متوسطة الحرارة من خلال الكلبجة مع الايونات المعدنية الاساسية كنمو البكتريا حامض البنزويك الذي يوجد طبيعيا في cinnamon يستعمل كمضاد للفطريات الذي ينتشر خلال غلاف

الخلية البكتيرية مما يجعل داخلها حامضي مما يمنع تناول بعض الاحماض الامينية الاساسية لنموها.

بيروكسيد الهيدروجين: يتكون كناتج ايضي ثانوي عند تخمر الغذاء بفعل بكتريا حامض اللاكتيك وله تأثير مؤكسد قوي على لبيدات الغلاف وبروتينات الكلية الذي له تاثير مثبط تجاه البكتريا المحبة للبرودة الذي تسبب تلف الحليب.

5. **البيبتيدات:** تطيل وقت بقاء الغذاء في القناة الهضمية وتعطي صفة مضادة للاسهال، تحوير النقل المعوي للاحماض الامينية ولها تأثير على الايض من خلال تحفيز افراز الانسولين و somatostain كما لها تأثير افرازي مضاد على لفائفي ileum الارنب ولها تأثير على كلايكوماكروببتيد المشتق من كابا- كيزين وتحفيز انتاج cholecytokinin وهو هرمون مرتبط مع الاكتظاظ Satiety.
6. **النشاط التحويري المناعي:** هناك العديد من الببتيدات التحفيزية المناعية في بروتينات الشرش والكيزين في الانسان والابقار الذي تحفز انشطة pathocytic لمايكروفاج الانسان وتزيد من المقاومة ضد بعض البكتريا وهذه الببتيدات تحفز خلايا الجهاز المناعي مثل الخلايا التائية وبعض الببتيدات المشتقة من بيتا- كيزين الذي تحفز البلعمة، الببتيدات المشتقة من بيتا- كيزين تحفز تخليق D NA، البرونيز pronase الهاضم للبكتريا بينما كابا- كيزين وبيتا – كيزين والفا -اس -1- كيزين تثبط التعضية اما هضم بيتا- كيزين بواسطة الببسين والكيموسين لها تأثير على Mitogenic لخلايا العقد اللمفية، بعض الببتيدات الوظيفية من مكونات الكيزين تتضمن انتاج الكلوبيولينات المناعية.
7. **المضادات الحياتية وببتيدات الحماية:** بالاضافة الى الكلوبيولينات المناعية من نوع A G, والاجسام المضادة وخلايا البلازما فأن الحليب يحتوي مضادات حياتية وببتيدات الحماية الذي تلعب دوراً مهماً في ادامة وحماية الطفل الرضيع، فأن casecidin الناتج عن فعل الكيموسين على الكيزين الذي يثبط البكتريا العنقودية و , Sarcina Bac. Subtilus, Diphococcus pneumoniae Str. Pyrogenes اما Isacidin وهو جزء من الفا-اس-1- كيزين الذي يملك تأثيرات علاجية فهو يعطي حماية ضد مرض التهاب الضرع في الاغنام والابقار، بعض اجزاء بيتا-كيزين في الانسان لها تأثير حماية تجاه Klebsiella pneumoniae في الجرذان، ببتيد اللاكتوفيرين الفعال حيويا المشتق من هضم الببسين الحامضي الذي يطلق عليه

lactoferricin يزيد من النشاط القاتل للبكتريا وله صفات مضادة للبكتريا، الكلايكوماكروببتيد من كابا- كيزين يثبط التصاق actinomycetes.

8. مضادات التخثر: هناك ببتيد ناتج عن كابا- كيزين في حليب الابقار وهذا الببتيد له نشاط مضاد للتخثر نتيجة المنافسة مع كاما- كيزين.
9. مضادات ارتفاع الضغط: هناك ببتيدات تعمل على تثبيط angiotensin converting الموجود في بيتا- كيزين والفا-اس-1- كيزين في حليب الانسان والابقار وبعض اجزاء الفا لاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبيولين لها تأثير مثبط على تلك الانزيم وهو انزيم متعدد الوظيفة الذي يقع في الانسجة المختلفة والذي له القدرة على قطع اثنان من الاحماض الامينية من الطرف الكربوكسيلي من angiotensin-I محولا اياه الى angiotensin-II الذي يكون مسبب لارتفاع الضغط، الببتيدات الوظيفية تثبط الانزيم ويمكن انتاج هذه الببتيدات من الحليب المتخمر بواسطة L helveticus S.cerevisiae وتأثير انخفاض ضغط الدم للببتيدات المشتقة من الحليب المتخمر بواسطة بكتريا L.helveticus، تناول 95 مل لكل يوم لمدة 8 اسبوع بسبب انخفاض الضغط وانضاج الجبن يؤدي الى تكوين ببتيد مثبط للانزيم.

العوامل المضادة للبكتريا الخارجية

1. الزيوت النباتية: خلال تفاعلات الأكسدة الذاتية في الزيوت النباتية يحصل انتاج عوامل مضادة للبكتريا كمنتجات اولية او ثانوية هذه الفاعلات والصفات المضادة للبكتريا ناتجة بفعل المركبات الطيارة من الزيوت عندما تتعرض لضوء فوق البنفسجي فالزيوت ذات الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة مثل الليوريك والميرستيك والبالمتيك لها تأثير فعال فيتثبيط البكتريا بينما الكابريك فهو فعال تجاه الخمائر والزيوت المشبعة طويلة السلسلة اكثر مقاومة وتنتج غاز مضاد للبكتريا مما تسبب قتلها والنشاط المضاد للبكتريا بفعل الاحماض الدهنية يسبب تثبيط نظام النقل الغشائي زمنع تناول الاوكسجين وهي مناسبة لحفظ الاغذية الحاوية نشأ والبيومين المصل والكولسترول فالتلف التاكسدي للزيوت متعددة عدم التشبع يمنع تطور الطعوم غير المرغوبة وتكوين مواد سامة.
2. المستخلصات النباتية: المستخلصات النباتية من بعض انواع النباتات واجزاء النباتات لها صفة مضادة للبكتريا فان مركبات Allicin المشتقة من البصل والثوم تستعمل كمواد حافظة كما انها تملك صفة مضادة للسموم الفطرية وهي ذات تأثير

على معظم البكتريا المرضية في الاغذية مثل Aeromonas, hydrophila, Staph. aureus L. monocytogenes, زيت الكركم Turmeric وصبغات anthocyanin الموجودة في بعض النباتات لها تأثير مثبط على البكتريا المرضية مثل E.coli, Staph. aureus، المركبات مثل Thymol المشتق من thyme و eugeone مشتق من زيت الثوم او القرنفل و vanillin المشتق من بذور vanilla و cinnanic aldehyde المشتق من الدارسين cinnamon الذي لها تأثير مثبط لنمو وانتاج سموم الفطريات وبعض المركبات مثل carnosol, urosolic acid, rosmanol هي مشتقات من اوراق اكليل الجبل Rosemary.

3. مشتقات الحشرات: بعض الحشرات تنتج عوامل مضادة للبكتريا الذي تستعمل في الصناعات الغذائية والصيدلانية والمبيدات الحشرية ذات مثل apaidaccin defensin , attacin ,cecropin , royalisin , abecin, هي مشتقات من الحشرات والذي تملك نشاط مضاد للبكتريا وهذه المركبات ثابتة تجاه الحرارة، سهلة الهضم والتحليل وفعاله بتراكيز منخفضة وغير مؤذية، فأن cecropins royalisin,abecin هي ببتيدات قاتله للبكتريا الذي تثبط البكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام بينما apaidaecins فهي مسكنه للبكتريا السالبة الصبغة كرام وهذه الببتيدات تسبب تشقق جدار الخلية البكتيرية، املاح chitosan الناتجة صناعيا من التحلل القلوي للحشرات او الكيتين الذي يستعمل كمعامل مضاد للبكتريا في حفظ الاغذية فهو فعال تجاه Staph. aureus ,E.coli وليست L. monocytosenes.

القيمة الغذائية لبروتينات الحليب

للاهمية الغذائية لبروتينات الحليب علاقة اساسية الى تركيب الاحماض الامينية وقابلية توفرها في الحليب ومن المعروف جيدا بأن بروتينات الحليب تملك محتوى عالي من الاحماض الامينية الاساسية لذا فأن بروتينات الحليب تستعمل كمصدر رئيسي لتقييم القيمة الغذائية للبروتينات الاخرى لانها الوحيدة فقط الذي يمكن اعتبارها مصدر لتغذية الطفل الرضيع وهناك فروقات في تركيب بروتين الحليب من اجناس مختلفة (جدول-104)، القيمة الغذائية لبروتينات الحليب تعتمد على محتواها من الاحماض الامينية الاساسية لأن

الانسـان لا يسـتطيع تركيبهـا لـذلك يختـلف حليـب الابقـار عـن حليـب الام في نسـبة البروتينـات المختلفة (جدول –105)، بعض

جدول (104) محتوى الاحماض الامينية الاساسية في الحليب الفرز المجفف، الكيزين، بروتينات الشرش وحليب الام (ملغم \غم).

حامض اميني	حليب فرز مجفف	كيزين	بروتين شرش	حليب ام
تربتوفين	14	16	24	-
ايزوليوسين	52	54	76	40
ليوسين	97	95	118	86
لايسين	71	81	113	67
مثيونين+سستائيين	34	32	52	29
Phe + Tyr	96	111	70	66
ثريونين	41	47	84	44
فالين	63	75	72	45
مجموع كلي	468	511	609	-

البروتينات يمكن ان تحتـوي حديد، ايودين، نحاس، منغنيز، بروتيـن الحليب يحتوي كل الاحماض الامينية الاساسية حيث ان كمية تلـك الاحمـاض الامينيـة الاساسـية في الحليـب تزيد عن كميتها في المصادر الاخرى لهذا الاساس يعتـبر الحليـب ذو قيمـة غذائيـة عاليـة، خليط الكيزين وبروتين الشرش يكون عالي النوعية بسبب زيادة تركيـز الاحماض الامينيـة الاساسية مقارنة الى كل منهم بصورة انفراديـة، محتوى التيروسـين، الفنيـل الانـين مرتفـع في الكيزين بينما السستين والمثيـونين مرتفـع في بروتيـن الشـرش (جـدول –106)، القيمـة الغذائية لبروتين معيـن تعتمد على عاملين اساسيين هما محتوى البروتين مـن الاحمـاض الامينية الاساسية وقابلية الهضم للبروتين لأن البروتينات تختلف في نسب الاحمـاض الامينية الذي تحتويها، فأن بروتينات الحليب تحتوي كل الاحماض الامينية الاسـسية بنسب صحيحة حيـث ان قابليـة الهضـم لبروتينـات الحليـب هـي90-100% في الحليـب الـذي مـع بروتينـات الحليب مثل الكالسيوم والفسفور الذي تلعب دوراً مهماً في اهمية تلك الروتينات.

جدول (105) نسبة البروتينات المختلفة في حليب الابقار والانسان(غم /لتر).

البروتين	حليب ابقار	حليب الام
الكيزين	26.0	3.3
بروتين غلاف حبيبة الدهن	0.4	0.3
الفالاكتالبيومين	1.2	1.5
بيتالاكتوكلوبيولين	3.2	Zero
البيومين مصل الدم	0.4	0.4
كلوبيولينات مناعية	0.7	1.4
لاكتوفيرين	0. 1	1.5
لايزوزيم	0.0001	0.4
متفرقة	0.8	؟
مجموع كلي	33.0	9.0

متطلبات البروتين في التغذية تقسم الى متطلبات النمو ومتطلبات الادامة، متطابات النمو تكون البروتينات اساسية للاطفال الرضع والبالغين، الحوامل، النساء المرضعات بالاضافة الى الشباب عندما تكون هناك زيادةفي تركيب البروتين او متطلبات البروتين للادامة وهي تغطية المتطلبات اليومية للجسم وهي 400 غم بروتين ومصدرها 25% من الغذاء فهناك فروقات وصفية بخصوص الحاجة الى الاحماض الامينية الاساسية لكي تقابل المتطلبات للنمو والادامة وهذه المتطلبات يعبر عنها ملغم حامض اميني لكل غرام بروتين فأن متطلبات الاحماض الامينية للاطفال الرضع مبني على اساس موازنة النتروجين حيث تقل متطلبات الاحماض الامينية مع العمر ولتقييم القيمة الغذائية تستعمل بروتينات حليب الانسان كمصدر حيث تكون بروتينات الحليب افضل من البروتينات الاخرى مثل الخضراوات والحبوب

جدول (106) محتوى الاحماض الامينية لبروتينات الحليب الاساسية (ملغم/غم بروتين)

الحامض الاميني	بروتين كلي	كيزين	الفالاكتالبيومين	بيتالاكتوكلوبيولين
الانين	3.6	3.1	7.0	6.8
ارجنين	3.5	4.2	3.1	2.9
الاسبارتيك	7.5	6.5	11.1	11.7
السستين	0.9	0.4	2.7	3.0

الحامض الاميني	بروتين كلي	كيزين	الفالاكتالبيومين	بيتالاكتوكلوبيولين
الكلوتاميك	21.7	23.6	17.7	19.8
الكلايسين	2.1	2.1	2.5	1.7
الهستدين	2.7	3.0	1.8	1.7
ايزوليوسين	6.5	6.6	6.7	7.4
ليوسين	3.9	10.1	2.5	15.0
لايسين	8.0	8.2	9.7	11.9
مثيونين	2.4	3.3	1.9	3.3
فنيل الانين	5.1	5.8	4.0	3.8
برولين	9.2	12.3	4.7	5.2
سيرين	5.2	6.3	4.8	4.3
ثريونين	4.7	4.5	5.2	5.2
تربتوفين	1.3	4.5	1.8	2.3
تيروسين	4.9	6.3	3.2	4.0
فالين	6.7	7.4	5.3	5.8

وممكن حدوث صفات فسيولوجية منخفضة للبروتينات الذي يمكن ان تحدث في حليب الانسان، فأن هنالك صفات منخفضة من الصعب وجودها في مصدر آخر فيما اذا كانت من اصل حيواني او نباتي.

تقدير القيمة الغذائية: تقييم القيمة الغذائية للبروتين بواسطة زيادة وزن الجسم او التغيرات في التنظيم بالنسبة الى البروتينات او المكونات الغذائية الموجودة في الجسم او بعبارة اخرى الزيادة الحاصله في الوزن لكل غرام نتروجين ولتقييم نوعية البروتين، يجب تقدير القيمة الغذائية او الحيوية للبروتين الذي تشير الى قابلية البروتين لتحفيز الحجز الغذائي في الجسم والنسبة المئوية للنتروجين الممتص بواسطة الجسم يعبر عنها نتروجين محجوز/نتروجين ممتص × 100 او نسبة الاستفادة من البروتين الى كفاءة البروتين الذي تساعد في تقدير القيمة الغذائية للبروتين ومن اهم طرق تقييم القيمة الغذائية هي الكيمياوية الحيوية والحيوية.

1. **التقييم الكيمياوي الحيوي:** يتضمن تقدير محتوى النتروجين غالبا ما يكون بطريقة كلداهل بالاضافة الى تقدير تركيب الاحماض الامينية او الهضم الانزيمي لتلك البروتينات ومحتوى البروتين في المواد الغذائية المختلفة مبني على اساس الحسابات غير المباشرة

مشتقة من تقدير التحليل النتروجينية وقيم النتروجين المشتقة من التحليل مضروبة في عامل تحويل غالبا ما يكون6,25 لمعظم البروتينات الذي تملك نتروجين 16% لذلك فان محتوى النتروجين من الاحماض الامينية الذي تختلف كما (جدول- 107) وعامل التحويل يعتمد على تركيب الاحماض الامينية في البروتين وعوامل مختلفة تستعمل في بروتينات مختلفة (جدول-108)، ومحتوى البروتين يعبر عنه بروتين خام الذي يشير الى محتوى البروتين باستعمال 6,25 كعامل تحويل تغذويا ومحتوى البروتين وتركيب الحليب يجب ان يحلل من ناحيتين الاولى مكونات البروتين المختلفةمن الجزء البروتيني الذي يجب ان تحلل من الناحية الفسيولوجية والمناعية، ثانيا البروتينات تعتبر كمصدر للاحماض الامينية لتركيب البروتين بواسطة الطفل الرضيع وتركيب البروتينبالاضافة الى البروتينات التغذوية الذي درست في حليب الابقار اكثر من حليب الانسان ومن بروتينات الحليب

جدول(107) محتوى النتروجين(%) من الاحماض الامينية

حامض اميني	< 16%	حامض اميني	< 16%	حامض اميني	> 16%
تيروسين	7.7	ليوسين	10.7	اسبارجين	18.7
فنيل الانين	8.5	سستين	11.7	كلايسين	18.7
مثيونين	9.4	ثريونين	11.8	كلوتامين	19.5
كلوتاميك	9.5	فالين	12.0	لايسين	19.2
اسبارتيك	10.5	برولين	12.3	هستدين	27.1
Hpr	10.7	سيرين	13.3	ارجنين	32.2
الانين	15.7	تربتوفين	13.7		
ايزوليوسين	10.7				

جدول(108) عوامل تحويل النتروجين الى بروتين

المادة	العامل	المادة	العامل	المادة	العامل
الحنطة	5.83	الذرة الصفراء	6.25	الرز	5.95
البطاطا	6.25	فول الصويا	5.71	العصفر	5.30
لحم ابقار	6.25	البيض	6.25	حليب ابقار	6.38
حليب الام	6.38				

هي الكيزين وبروتينات الشرش بالاضافة الى كمية من نتروجين غير بروتيني يتضمن اليوريا والكرياتنين والكرياتين ومركبات نتروجينية امينية واحماض امينية حرة ومواد اخرى، حليب الانسان او الابقار يحتوي تقريبا نفس الكمية من نتروجين غير بروتيني 40-50 ملغم\100مل وذلك فان الكمية الكلية من النتروجين في حليب الابقار اكثر من في حليب الانسان 200 ملغم \100 ما من حليب الانسان بينما 540 ملغم\100 مل من حليب الابقار، محتوى البروتين لحليب الانسان محسوب على اساس تقديرات النتروجين الكلي باستعمال نفس عامل التحويل في كيمياء الالبان هي6,38وهي1,1-1,2 ملغم \100 مل حليب ففي حليب الابقار حوالي5% من النتروجين يحدث بشكل نتروجين غير بروتيني بينما في حليب الانسان حوالي 25% من النتروجين مشتق من نتروجين غير بروتيني، قيمة البروتين الخام تمثل زيادة في التقدير بواسطة 20% فالطرق الحديثة المبنية على اساس تحليل النتروجين الكلي مطروحا منه نتروجين غير بروتيني بالاضافة الى ذلك الحسابات على اساس تحليل الاحماض الامينية من البروتين الخام تبين بأن محتوى البروتين الحقيقي في حليب الانسان فقط 0,8-0,9غم\100 مل حليب يحصل عليه من تقدير البروتين مبني على اساس تحليل النتروجين فقط يحدث عندما يراد تحليل القيمة الغذائية، يعتبر حليب الانسان اقل بروتين من حليب الاجناس الاخرى وجزء البروتين يتألف من7% طاقة حيث ان في حليب الانسان اقل من حليب الابقار والجاموس حيث ان تركيب البروتين يختلف تماما كبروتينات الشرش حيث يشكل70-80% من البروتين الكلي في حليب الانسان حيث ان الكيزين هو الشائع في حليب الابقار وهو يشكل80% من النتروجين الكلي ومن تحليل الاحماض الامينية بواسطة الطرق الكروماتوكرافية للتبادل الايوني باستعمال جهاز تحليل الاحماض الامينية فان هذا التحليل لا يظهر أي فروقات بين الاحماض الامينية المرتبطة في البروتيبنات والاحماض الامينية الحرة، بعض الاحماض الامينية يحصل عليها منه تحطيم البروتينات خلال التحليل مثل التربتوفين او تتفاعل لتكوين مركبات غير متوفرة مثل اللايسين بسبب تفاعلات ميلارد وخلال تحضير الغذاء، محتوى الاحماض الامينية في البروتين يعبر عنها بالعلامة او الخط الكيمياوي فالاحماض الامينية المحدودة الاولى والنسبة المئوية تمثل خط كيمياوي او خط الحامض الاميني الا ان من التحديات هي ان الاحماض الامينية الكبريتية هي المثيونين، السستين والسستائيين تكون مضافة معا والاحماض الامينية العطرية مثل فنيل الانين، التيروسين ومن المساؤي او التحديات الاخرى هي ان القيمة الغذائية المثالية تتاثر فقط بواسطة محتوى الاحماض الامينية المحدودة ولا تعطي تغيرات في أي من الاحماض الامينية الاساسية لاتعطي تغير في الحامض الاميني المحدود، تحطيم اللايسين في الحليب بسبب تفاعلات ميلارد لا يغير من قيمة الخط الكيمياوي للحليب فالاستفادة من الخط

للحامض الاميني كدليل للقيمة الغذائية للبروتينات والذي تعتمد كليا على انتخاب البروتين المثالي الصحيح.

2. **التقييم الحيوي:** يكتمل التحليل الكيمياوي بواسطة التاليل الحيوية لكي تمثل فيما اذا الاحماض الامينية المتحلله تكون متوفرة للهضم والامتصاص في الامعاء (جدول – 109).

جدول (109) الطرق المستخدمة في تقييم القيمة الغذائية للبروتينات

الطريقة الحيوية	التحليلات
1. الطرق الكيمياوية	تحليل النتروجين وتحليل الاحماض الامينية
2. الطرق الميكروبيولوجية	تحليل الاحماض الامينية، الهضم بواسطة الاحياء المجهرية المحلله للبروتين مثل *Str.zymogenes,Tetrahymena puriformis*
3. الطرق الانزيمية	مستحضرات الانزيم والاحياء المجهرية المحللة للبروتين
4. اختبارات حيوية	طريقة Screeningيعبر عنها PER، توازن النتروجين يعبر عنها BV,NPU، تحليلالنتروجين غير المباشر، الحسية

نوعية البروتين: تعتمد القيمة الغذائية للبروتين على قابلية الهضم ومحتوى الاحماض الامينية الاساسية، فالبروتين يحتوي كميات متوازنه ومناسبة من كل الاحماض الامينية الاساسية الذي تملك قيمة غذائية عالية بسبب الاحماض الامينية الموجودة في البروتينات بشكل مندمج الا ان استعادتها بشكل حر في الجسم وعندما البروتين يفقد واحد او اكثر من الاحماض الامينية الاساسية فأن تلك الاحماض الامينية لا يمكن الاستفادة منها لتركيب البروتين فالاحماض الامينية الاساسية تعرف بالاحماض الامينية المحدودة فالبيض والحليب من البروتينات الغنية في الاحماض الامينية الاساسية فأن تلك الاحماض الامينية يمكن قياسها أو تقديرها بالطرق التالية:

1. **معامل قابلية الهضم:** وهي النسبة المئوية من النتروجين الذي يمتص من القناة الهضمية ونتروجين الفضلات الذي يقدر بعد حفظه بشكل غذاء خالي من البروتين حيث يغذى مع كمية معلومة من البروتين المختبر وتقدير نتروجين الفضلات.

$$DC = A- (B-C) / \ A \times 100$$

حيث ان DC هي نتروجين الغذاء B هي نتروجين الفضلات C هي نتروجين الفضلات المتمثل.

2. **الاستفادة من صافي البروتينNPU:** هو النسبة المئوية من نتروجين الغذاء المستفاد منه في الجسم ويعتمد على قابلية الهضم ومحتوى الاحماض الامينية الاساسية للبروتين، البيض والحليب تملك صافي بروتين حوالي87,90%.
3. **نسبة كفاءة البروتين PER:** هي الزيادة في وزن الحيوان لكل وحدة وزن من البروتين المستهلك خلال الفترة الذي لها الجسم يعاد وزنه ثانيا ويكون للحليب والبيض هو3,9 ,3,5.
4. **القيمة الحيويةBV:** هي النسبة المئوية من النتروجين الممتص في الجسم حيث يقدر نتروجين الادرار والفضلات بعد التغذية على غذاء خالي من البروتين لمدة يومين للحصول على كميات من نتروجين الفضلات ونتروجين الادرار ثم يغذى مع كمية معلومه من البروتين ثم تقدير النتروجين في الادرارؤ والفضلات ثانيا.

$$BV=A-(B-C)-(D-E)/ A-(B-C) \times 100$$

حيث ان A هو نتروجين الغذاء،B هو نتروجين الفضلات، C هو نتروجين الفضلات المتمثل، D هو نتروجين الادرار، E هو نتروجين الادرار الداخلي.

يحتوي البروتين عالي القيمة الغذائية كميات مناسبة من الاحماض الامينية الاساسية بعد الهضم والامتصاص فان تلك الاحماض الامينية تدخل الدم بسرعة نسبية لكي تكون ببتيدات فالقيمة الحيوية للحليب هي 84%، الطبخ وعمليات التصنيع تحسن من القيمة الغذائية بسبب تغيرات في سرعة امتصاص الاحماض الامينية في القناة الهضمية ومعامل قابلية الهضم هو 0,96 وان القيمة الحيوية للكيزين في حليب الابقار هو 0,8، انPER يساوي3,2-3,4، وهناك ادله حيوية هي القيمة الحيوية biological value BV,، معامل قابلية الهضم coefficient of digestibility, CG، صافي البروتينNPU, net protein utilization ومعدل كفاءة البروتينprotein efficiency ratio,PER وتختلف القيم بسبب اختلاف البروتين الكلي وتناول الطاقة، البروتينات الفردية والكيزين وبروتينات الشرش هي ضرورية للاحماض الامينية الاساسية لانها تجهز بروتين عالي النوعية، فالكيزين غني في التايروسين، الفنيل الانين والسستائيين والميثيونين الموجود بتركيز مرتفع في بروتينات الشرش(جدول-100)،

وبروتينات حليب الام افضل في تغذية الاطفالبسبب سهوله قابلية الهضم وقابلية الامتصاص في القنـاة الهضـمية وحليـب الام مـنخفض جـدا في محتـوى الـبروتين لـذلك لا يعـزى الى الحمـل الكلوي، حليب الابقـار مرتفع في تركيـز الكيـزين. تخفيـف حليـب الابقـار بالمـاء او المعاملـة الحرارية غيـر الكاملة لتوفيـر بروتينـات الشـرش الـذي تزيـد مـن قابليـة الهضـم وتمثيـاه في الجسم. بعض الافراد لديهم الحسـاسية تجاه بروتينات حليب الابقـار وتختلـف البروتينـات في حليب الام والابقار وسبب الاختلافـات هـو في الفـا -اس-1- كيـزين الـذي يكـون شـائع في حليب الابقـار ولا يوجد في حليب المـاعز والام سـبب حساسية لحليـب الابقـار وتسـتعمل طريقة بيولوجية لتقييم نوعية البروتين حيث القيمة الحيوية وقابلية الهضــم

جدول (100) محتوى الاحماض الامينية في بروتينات الحليب (ملغم \غم).

حامض اميني	بروتين كلي	كيزين	بروتين شرش	FAO
الانين	6.1	6.1	6.2	4.0
ليوسين	10.0	9.2	12.3	7.0
لايسين	8.3	8.2	9.1	5.5
مثيونين	2.7	2.8	2.3	3.5
سستين	0.9	0.3	3.4	3.5
فنيل الانين	4.9	5.0	4.4	6.0
تيروسين	5.8	6.3	3.8	6.0
ثريونين	4.9	4.9	5.2	4.0
تربتوفين	1.7	1.7	2.2	1.0
فالين	6.9	7.2	5.7	5.0

ان الحقيقيـة True digestibility,TD وصافي مجال الاستفادة يمكـن تقـديرها فـأن القيمـــة الحيويـة هـي نسـبة الـنتروجين الممـتص بينمـا NPU هـو نسـبة الـنتروجين المهضـوم الـذي يحجـز في الجسـم (جـدول -111).NPU = BV x TD ومـن الطـرق الحيوية الذي تستعمل على نطاق واسع في تقدير كفـاءة البروتيـــن، فـأن PER هـي الـوزن الذي يحصل عليه الحيوان المثالي المشتق بواسطة تناول البروتين، الكيزين يظهر كفاءة قليلة من الاحماض الامينية الحاوية كبريت مثل السسـتين، السستائيين والمثيونين فالمتطلبات من الاحماض الامينية الكبريتية منخفضـــة من 2,3-3,5 غم\100غم بروتين ويحتوي بـروتين الشرش تراكيز عالية من الاحماض الامينيـة الاساسـية مقارنـة مـع الكيـزين فالبروتينـات ذو

القيمـة الحيويـــــة المنخفضـة يمكـن زيادتهـا للمحافظـة علـى تـوازن الـنتروجين والنمـو بواسطة اضافة كمية قليلة من البروتينات الحيوانية ذو القيمة الغذائية العالية ويمكن تقليل متطلبات البروتين بواسطة التغذية على الكربوهيدرات والدهون لأن الكربوهيدرات والدهون تحجز البروتينات من التمثيل لانتاج الطاقة وتزداد المتطلبات الغذائية للبروتيـن مع انخفاض قابلية الهضم للبروتين بسبب اعاقة امتصـاص او نقص الاحمـاض الامينيـة الاساسـية حيـث تـزداد

جدول(111) القيمة الحيوية وقابلية الهضم الحقيقية ومعدل كفاءة البروتين في بروتينات الحليب

البروتين	القيمة الحيوية	TD	PER
الكيزين	0.80	0.97	2.5
بروتين الشرش	1.00	0.97	3.0
البروتين الكلي	0.88	0.98	2.7

الحاجة للبروتين بواسطة حوالي 14 غـرام\يـوم في نهايـة مرحلـة الحمـل وحـوالي25 غـرام\يـوم في السـتة اشـهر الاولى مـن الحلـب لكـي تسـتطيع ان تسـتبدل حـوالي10 غـم مـن البروتين\يوم والمحافظة على توسع الغدد اللبنية، الاطفال الرضع يحتاجون نسـبة عاليـة مـن البروتين لكل كغم من وزن الجسم مقارنة مع الشـباب لان كمية كبيرة من البروتين تترسب في الجسم ولها علاقة بنمو الخلايـا وجـزء مـن الانزيمـات الـتي تسـيطر علـى عـدد مـن عمليـات التمثيـل، الحيوانـات لا تسـتطيع بنـاء أو تركيـب الـبروتين مـن المركبـــات غـير العضـوية البسيطة، بل تكون مشتقة من بروتينات الغذاء، حيث تتركب البروتينات من عدد كبير من المركبات الحاويـة نتروجـين الـذي تعـرف بالاحمـاض الامينيـة، حيـث يحـدث ارتبـاط الاف مـن الاحماض الامينية لتكوين البروتين وهناك 18 حامض اميني مهمة في التغذيـة وثمانيـة منهـا يجب ان تجهز للجسم بكميات مناسبة (جدول –112) الذي يبين الكميات والمتطلبـات مـن الاحماض الامينية الاساسية في بعض الاغذية (غـرام\100 غـم)، الاحمـاض الامينيـة الاخـرى يحتاجها الجسم الا انه عندما تكون غير متوفرة في الغذاء فأن الجسم يسـتطيع تكوينهـا مـن الاحماض الامينية الاخرى، الهستدين يكون اساسي لتغذية الاطفال الرضع لذلك يجب ان يجهز لهم بالغذاء ومن الصفات الرئيسية للموقع الغذائي خـلال فـترة نمـو الحيوانـــــات اللبونـه في الغذاء لانه خلال تلك الفترة يحصل نمو ونضـوج الانسجة الـذي تخلـق زيـادة الطلـب للاغذيـة الاساسية وبنفس الوقت هنـاك مناعة للحليب لاخذ وتناول الاغذيـة بسـبب عدم نضج الكبد والكلى وكلاهما يلعب دور مهم في تمثيل وتهيج عمليـات الهضـم فـأن تلركيـب الحليـب لاي

حيوان لبون هو دليل معروف لمتطلبات الرضع، حيث توجد هناك تباينات كبيرة في تركيب حليب الاجناس المختلفة (جدول –113)، ان تركيب الحليب للاجناس المختلفة يمثل التركيب الاقل للمتطلبات الغذائية خلال فترة الولادة لتلك الاحماض الامينية وهناك علاقة بين سرعة النمو للرضيع والكثافة الغذائية(جدول-114)، أي كمية الغذاء الاساسي لوحدة الطاقة

جدول(113) الكمية والمتطلبات من الاحماض الامينية الاساسية في بعض الاغذية (غم\100غم)

حامض اميني	متطلبات يومية	حليب	لحم	بيض	ذره	رز	حنطة
Try	0.5	1.44	1.4	1.5	0.7	1.2	1.2
Ile	1.4	4.5	6.0	3.7	4.0	4.7	4.0
Leu	2.2	10.0	8.0	9.2	12.7	8.4	7.0
Lys	1.6	8.0	10.0	7.0	2.7	3.4	2.7
Met	2.2	3.4	4.4	6.2	3.4	2.9	4.3
Phe	2.2	5.0	5.0	6.3	4.5	4.7	5.1
Thr	1.0	4.7	5.0	4.3	4.1	3.6	3.3
Val	1.6	7.0	5.0	7.2	5.3	6.3	4.3

فالعلاقة تكون خطية بين النسبة المئوية لطاقة البروتين في الحليب وسرعة نمو الرضيع معبر عنها لوغارتم لعدد الايام المضاعفة لوزن الرضيع، منتجات الالبان تلعب دوراً اساسياً في التغذية البشرية، حيث تكون بروتينات الحليب20-30% من البروتينات الغذائية الكلية ويعتبر الحليب واحد من الاغذية الكاملة حيث يمكن استعمال منتجات الالبان المختلفة في التغذية البشرية بدون أخذ محاسن المحتوى

جدول(114) تركيب الحليب(%) للحيوانات اللبونه المختلفة وسرعة نمو الرضيع (يوم).

المكونات	حوت ازرق	انسان	ماعز	ابقار	جاموس	فيل	اغنام	فأر
بروتين كلي	10.9	0.9	2.9	3.4	3.8	4.9	5.5	8.4
كيزين %%	66.0	30.0	86.0	80.0	82.0	39.0	84.0	76.0
دهن	42.3	3.8	4.5	3.7	7.4	11.6	7.4	10.3
لاكتوز	1.3	7.0	4.1	4.8	4.8	4.7	4.8	2.6
رماد	1.4	0.2	0.8	0.7	0.8	0.7	1.0	1.4
يوم لزيادة الوزن	10	180	12	47	–	–	10.0	6.0

للمواد الاساسية حيث تعتبر منتجات الالبان مصدر دعم عالي لعدد من الاغذية في مناطق مختلفة في العالم ولمناقشة اهمية البروتينات للتغذية وتطوير ونمو الطفل الرضيع لابد من طرح عدد من الاسئله هي:

1. هل هناك فروقات بخصوص المكونات المختلفة للحليب مثل بعض المكونات الاكثر تخصص لكل جنس واذا كانت هناك؟ هل هب اكثر حساسية لتطوير حياة الرضيع؟
2. هل ان الحليب يظهر كمصدر غذائي وخلال أي عمر يكون غذاء امثل وهل منتجات الالبان ذات قيمة غذائية عالية في غذاء الانسان؟
3. ماذا تعرف عن قابلية ثبات تركيب الحليب وما هي التغيرات الفسيولوجية في تركيب الحليب
4. ماذا تعرف عن العوامل البيئية المختلفة وتأثيرها على تركيب الحليب مثل الادوية ومواد التلوث وتلوث البيئة؟
5. ما هي اقسام البروتينات في الحليب وما هو دور كل منها في التغذية؟

تعتبر البروتينات في الحليب مصدر غذائي اساسي بسبب وجود الاحماض الامينية الاساسية الضرورية لتكوين بروتين جديد خلال فترة النمو السريع بعد الولادة، فالحليب يحتوي كميات من البروتينات تتباين في تركيزها بين 1 أو20% وهناك تباين في عدد ونوع البروتينات الموجودة في الحليب من الاجناس المختلفة، فأن بروتينات الحليب تحتوي كيزينات وهي بروتينات الحليب الرئيسية الذي تكون مشتقة من الدم مع عدد من البروتينات غير الكبريتية الذي تتركب في الغدد اللبنية وتظهر في الحليب وتسمية البروتينات مبني على اساس صفات بروتينات حليب الابقار والجاموس، فالحليب يحتوي خليط غير متجانس من البروتينات والذي يمكن فصلها بطرق مختلفة.

أهمية الكيزين في التغذية: الكيزينات هي تلك البروتينات الذي تحتوي فسفور وهناك فروقات في الكيزين بين الانواع المختلفة من الاجناس فأن كيزين حليب الانسان شائع في بيتا – كيزين بينما الفا – اس-1- كيزين شائع في حليب الابقار والجاموس ذلك يعني ان محتوى الفوسفوبروتين الكلي من حليب الانسان هو حوالي 1\7 من كيزين حليب الابقار والجاموس ومحتوى بيتا – كيزين يمثل حوالي 1\2 كيزين حليب الابقار، الوظيفة الاساسية للكيزين هي تغذية الطفل الرضيع، هذا ليست دورها كمصدر للاحماض الامينية فحسب، بل كذلك نتيجة دورها كمصدر للكالسيوم والفوسفات غير العضوية، حبيبات الكيزين الحاوية فوسفات الكالسيوم تجعل محتوى الكالسيوم والفوسفات غير العضوية في الحليب

مرتفع مما يتوقع زيادة قابلية ذوبانها كيمياويا وفيزياويا في الحليب وتكوين الخثرة هو وظيفة فسيولوجية للهضم ولتسهيل عمل الانزيمات لهضم البروتين في الرضيع الجديد، هناك فروقات فيزيوكيمياوية بين كيزين حليب الانسان وحليب الابقار والجاموس ناتج عن صفات تكوين الخثرة في المعدة، حبيبات الكيزين في حليب الانسان اصغر من حليب الابقار والجاموس، يملك البروتين في حليب الانسان محتوى منخفض من الفسفور مقارنة الى كيزين حليب الابقار والجاموس الا انه غني في السكريات الامينية، حامض السياليك والسكريات غير الامينية المختزله الدور الفسيولوجي للكيزين في غذاء الانسان لايزال غير معروف لحد الآن لانه من الصعب تحليل فيما اذا تكون مستبدله للتغذية بواسطة البروتينات الغذائية الاخرى، الكيزين يلعب دوراً مهماً في توازن الفسفور في الرضيع وكذلك الشباب من الناحية الغذائية، فأن الكيزينات وظيفتها ليست كمصدر للبروتين فحسب، بل كمصدر للكالسيوم والفسفور، لا يزال لحد الآن من الصعب تقييم الوظيفة الفسيولوجية لنسب الكيزين نسبة الى مكونات البروتين الاخرى لأن البروتين غير الكيزيني أو بروتينات الشرش لها علاقة الى المتطلبات الغذائية للانسان، فأن محتوى الكيزين يختلف بالنسبة الى محتوى بروتينات الشرش عندما يقارب حليب اجناس مختلفة، حليب الانسان يكون منخفض في محتوى الكيزين ومرتفع في محتوى بروتينات الشرش حيث تمثل مكونات الكيزين 40% من البروتينات في حليب الانسان بينما بروتينات الشرش تمثل 60% الا ان التحليلات الحديثة وجدت ان محتوى الكيزين اقل من 20% وهذا بسبب الطرق المستعملة في التقدير الكمي لكيزين وان القيمة 4% بسبب ترسيب مشترك لاجزاء البروتين الاخرى. محتوى النتروجين لبروتينات الشرش المختلفة والكيزين تقدر بواسطة طرق معينه ثم تطرح محتويات بروتينات الشرش المختلفة من محتوى النتروجين الكلي (جدول –115). يلاحظ من الجدول أعلاه بأن محتوى السستين يكون منخفض في الكيزين مما يعطي نسبة مثيونين الى سستين من 2–3 مرات اكثر من بروتين الحيوانات الأخرى واكثر من 7 مرات من كيزين حليب الانسان ويملك حليب الانسان نسبة مثيونين الى سستين أقل او قريبة من 1، هذا بسبب ارتفاع محتوى بروتيات الشرش مع انخفاض محتوى الكيزين، يحصل فقد في النشاط الانزيمي للاطفال لتحويل المثيونين الى سستائين الذي يجعل السستائيين او السستين احماض امينية اساسية، فقد السستين في الكيزين يعتبر مساوئ غذائية للبروتين ومحتوى السستين في الحليب مشتق من بيتا جدول (115) محتوى الاحماض الامبنبة في الكيزين وبروتينات الشرش (ملغم \ غم نتروجين كلي).

حامض اميني	حليب ام	كيزين	بروتين شرش	بيض	لحم ابقار	حنطة	فول صويا
Ile	254	345	476	393	301	204	284
Leu	471	607	736	551	507	417	486
Lys	337	518	704	436	556	179	399
Met	78	178	151	210	119	94	79
Cys	114	23	174	152	80	159	83
Phe	171	334	224	358	275	282	309
Tyr	223	371	214	260	225	187	196
Thr	228	297	527	320	287	183	241
Try	_	103	147	93	70	68	80
Val	296	430	449	428	313	276	300
Arg	171	239	175	381	395	288	452
His	114	186	144	151	213	163	158
Ala	166	196	341	370	365	226	266
Asp	451	455	766	601	562	308	731
Glu	1000	146	1231	796	955	1866	1169
Gly	98	126	126	207	304	245	261
Pro	513	738	450	260	236	621	343
Ser	228	385	374	478	252	287	320

لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين ومن الصفات الملاحظة للاحماض الامينية للكيزين هي ارتفاع الليوسين واللايسين والثريونين حيث تقدر بعضها بنصف المحتوى في بروتينات الشرش، محتوى الاحماض الامينية العطرية مثل فنيل الانين والتيروسين منخفض نسبيا في بروتينات الشرش لان الرضيع الجديد لدية القابلية لتمثيل تلك الاحماض الامينية ويعتبر الكيزين بروتين مثالي لسنوات عديدة في تقييم القيمة الغذائية للبروتيات مثل تقدير PER,NPU,BU والمعروف بان الكيزينات هي بروتينات مثالية من الناحية الغذائية مقارنة الى البروتينات الحيوانية الاخرى كالبيض وبروتينات الشرش بالاضافة الى البروتيينات النباتية مثل بروتين فول الصويا بسبب قيمتها الغذائية العالية فالاحماض الامينية الحاوية كبريت تكون محدودة لذلك فان الكيزين بعض الاحيان يدعم بالمثيونين عندما يستعمل كبروتين مثالي.

أهمية بروتينات الشرش: الشرش منتوج عرضي عالي القيمة الغذائية الذي يحتوي 6% بروتين، بروتينات الشرش تمثل بروتين غير كيزيني بالاضافة الى اقسام واجزاء من الكيزينات الذي تبقى ذائبة عندما الكيزين يترسب انزميا بواسطة المنفحة او بواسطة التحميض وهي خليط غير متجانس اكثر من الكيزينات وتختلف كميات بروتينات الشرش في الحليب مع اختلاف الاجناس، بعض بروتينات الشرش تلعب دوراً مهماً من الناحية

الفسيولوجية والكيمياوية الحيوية مثل اللاكتوفيرين الذي يرتبط مع الحديد، الفا لاكتالبيومين هو احد مكونات انزيم تركيب اللاكتوز lactose synthetase، اللايزوزيم وهو الانزيم الذي يحطم جدار الخلايا البكتيرية بينما بيتا لاكتوكلوبيولين من البروتينات السائدة في شرش الابقار والجاموس الا انه لايزال الدور الفسيولوجي له غير معروف لحد الآن، عند مقارنة القيمة الغذائية لبروتينات حليب الانسان مع البروتينات الاخرى وجد ان هناك فروقات في تركيب بروتين حليب الابقار والجاموس ثم الانسان (جدول –116)، بروتينات الشرش ذو تركيز مرتفع من الاحماض الامينية الاساسية مقارنة مع الكيزينات حيث ان القيمة الحيوية لبروتينات الشرش قريبة الى 1 بينما القيمة الحيوية للكيزين هي 0,8، الانخفاض بسبب نقص الكبريت في الكيزينات بينما بروتين الشرش يحتوي زيادة من الاحماض الامينية الحاوية على الكبريت فأن ارتباط الكيزين مع بروتينات الشرش في الحليب فان بعضها يكون مكمل للاخر فالقيمة الحيوية لبروتينات الحليب الكلية تعتمد على الكمية النسبية للبروتينات الفردية الذي يحتويها البروتين وبروتين الحليب للابقار يحتوي اربعة اجزاء كيزين وجزء واحد بروتين شرش حيث تكون القيمة الحيوية له حوالي 0,88.

جدول(116) تركيب بروتين الشرش في حليب الابقار والام.

البروتين	حليب الام	حليب ابقار
الفالاكتالبيومين	1.6	0.9
بيتالاكتوكلوبيولين	-	3.0
لاكتوفبرين	1.7	0.012
لابزوزيم	0.4	0.001
البيومين المصل	0.4	0.3
كلوبيولينات مناعية		
IgA	1.4	0.03
IgG	0.01	0.6
IgM	0.01	0.03

فالاختبارات الحيوية تظهر ان ارتباط او ترسيب بروتينات الشرش في الكيزين تزيد القيمة الغذائية (جدول-117)، يلاحظ بأن بروتينات الحليب تحتوي على تركيز مرتفع.

جدول(117) القيمة الحيوية، قابلية الهضم ونسبة كفاءة البروتين.

البروتين	القيمة الحيوية	قابلية الهضم	كفاءة البروتين %
الكيزين	0.80	0.97	2.5
بروتين الشرش	1.00	0.97	3.0
كيزين مع بروتين شرش	0.90	0.97	2.8
بروتين حليب كلي	0.88	0.98	2.7

للحامض الاميني اللايسين وهذه الصفة تساعد بروتين الحليب لاكمال البروتينات الاخرى مثل بروتينات الحيوي ومعظم الاغذية من اصل نباتي الذي تملك محتوى منخفض من هذه الاحماض الامينية الا ان اللايسين في البروتينات يتأثر بالمعاملات الحرارية وخاصة بوجود الكربوهيدرات بسبب ارتباط مجموعة الامين للايسين مع المجاميع المختزله للكربوهيدرات المعروف بتفاعل ميلارد او تفاعلات اللون الاسمر اللاانزيمية الذي تؤدي الى تكوين قاعدة شيف Schaff وهذا النوع من المركبات لا يمكن تحليله بواسطة انزيمات الهضم مما يجعل اللايسين لا يستفاد منه بالجسم وهذا التفاعل يحدث خلال التعقيم للحليب في القناني وكذلك خلال الخزن الطويل للحليب المعقم بدرجة حرارة الغرفة فإن تفاعل ميلارد يحدث خلال التسخين والخزن للحليب السائل الذي فية اللاكتوز بتحلل انزيميا الى الكلوكوز والكالاكتوز ويحصل فقد 40% من اللايسين خلال التبخير والتجفيف بالرذاذ للحليب الكامل كما ان نقص اللايسين يمكن ان يكون بسبب التداخل بين البروتينات نفسها بسبب الحرارة مما يؤدي الى تكوين lysino-alanine في سلاسل الببتيد، معظم البروتينات تتركب من 21 حامض اميني وخلال عملية الهضم لبروتينات الغذاء تتحطم الى مكوناتها من الاحماض الامينية بواسطة نشاط الانزيمات حيث تمتص الى مجرى الدم ومن ثم تنقل الى الانسجة ومن ثم يعاد بناؤها للمرة الثانية للنمو والمحافظة على البروتينات في العضلات، لجلد والجسم فالجسم يستطيع تركيب 12 من الاحماض الامينية الذي يحتاجها الا انه يحتاج 8 احماض امينية بينما الاخرى تكون اساسية الذي يجب ان يحصل عليها من بروتين الغذاء (جدول-118)، تختلف بروتينات الغذاء في قيمتها الغذائية طبقا لكميتها الاساسية التي يحتاجها الجسم وتقدر بواسطة تركيب الاحماض الامينية على شرط ان تكون تلك البروتينات مهضومة كليا في الجسم حيث تقدر بواسطة تركيب الاحماض الامينية على شرط ان تتم عملية التحليل الكيمياوية والميكروبيولوجية للاحماض الامينية المتحلله من البروتين تقدرنوعية البروتين بواسطة اختبارات حيوية حيث تقدر القيمة الحيوية وقابلية الهضم الحقيقية للبروتين، فأن القيم

جدول(118) القيم المثالية لتركيز بروتينات الحليب الفرديةونسبتها بالنسبة للبروتين الكلي.

البروتين	تركيز غم\ لتر	% من البروتين
بروتين كلي	1.5	1.5
كيزين	26.0	79.0
بيتالاكتوكلوبيولين	2.5	7.5
الفالاكتالبيومين	1.5	4.5
كلوبيولينات	1.0	3.0
بروتيوز – ببتون	33.0	-

لتراكيز الاحماض الامينية الاساسية في بروتين الحليب الكلي مثل الكيزين وبروتينات الشرش يمكن مقارنتها مع متطلبات الجسم من تلك البروتينات طبقا الى FAO وهذه المتطلبات تفي بالحاجة حيث ان تلك المتطلبات للكيزين الكلي اقل من3,5-4,3 غم \ 100 غم بروتين (جدول –119).

الاهمية الحيوية للبروتينات: يفرز الحليب من الغدد اللبنية والذي يعتبر من الاغذية الاساسية ويعتبر الماء هو المكون الرئيسي في الحليب فهو يتراوح بين 80-88% من حجم الحليب ويعتبر الحليب غني في القيمة الغذائية فالقيمة الغذائية للبروتين تعتمد على الاستفادة من البروتينات بواسطة الجسم بعد الهضم والتمثيل، فأن نوعية البروتين تقدر من التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية وعلاقة تلك الاحماض الامينية بمتطلبات الجسم ونوعية البروتين تقدر على اساس الاحماض الامينية الاساسية فالتقييم النهائي للبروتيناتر كمواد غذائية مختلفة تعتمد على تحرير الاحماض الامينية من البروتينات بواسطة عملية الهضم والامتصاص للاحماض الامينية المتحررة بواسطة الامعاء ثم الاستفادة من تلك الاحماض الامينية لتركيب البروتينات اللازمة بواسطة الجسم، بروتين الحليب ذو قيمة غذائية عالية بسبب وجود جميع الاحماض الامييننية الاساسية.

جدول(119) القيم لتركيز الاحماض الامينية الاساسية (غم/لتر) في بروتينات الحليب

احماض امينية	بروتين كلي	كيزين	بروتين الشرش	FAO
Lle	6.1	6.1	6.2	4.0
Leu	10.0	9.2	12.3	7.0
Lys	8.3	8.2	9.1	5.5
Met	2.7	2.8	2.3	3.5

احماض امينية	بروتين كلي	كيزين	بروتين الشرش	FAO
Cys	0.9	0.4	3.4	3.5
Phe	4.9	5.0	4.4	6.0
Tyr	5.8	6.3	3.8	6.0
Thr	4.9	4.9	5.2	4.0
Try	1.7	1.7	2.5	1.0
Val	6.9	7.2	5.7	5.0

توفر الاحماض الامينية من بروتينات الحليب: من الضروري تقدير الحد الادنى من المتطلبات الاساسية للاحماض الامينية بواسطة الاجناس البشرية ثم معرفة تلك المتطلبات التي تفي بالحاجة من بروتينات الحليب(جدول-120) وعندما تتفاوت متطلبات الاحماض الامينية مع توفر تلك الاحماض الامينية من بروتينات الحليب كمصدر لها، فإن بروتين حليب الابقار يكون كافي لتجهيز كل الاحماض الامينية الذي تفي بالمتطلبات للاحماض الامينية الاساسية اللازمة للكائن البشري، بعض الاحماض الامينية الاسسية مثل الليوسين، الايزوليوسين، اللايسين، الفنيل الانين، التبروسين، الثريونين ثم الفالين الموجودة في بروتينات حليب الابقار بمستوى عالي بالنسبة الى متطلبات الانسان (جدول -121).

جدول(120) الحد الادنى من المتطلبات للاحماض الامينية الاساسية (ملغم \غم من وزن الجسم \يوم).

احماض امينية	الرجل	المرأه	الطفل الرضيع
Ile	10.4	5.2	90.0
Leu	9.9	7.1	-
Lys	8.8	3.3	90.0
Phe	13.3	3.3	90.0
Tyr	15.5	15.6	-
Met	13.2	4.7	85.0
Cys	-	0.5	-
Thr	6.5	3.5	60.0
Try	2.9	2.1	30.0
Val	8.8	9.2	85.0

جدول (121) القيم المختلفة للبروتين في عدد من الاغذية.

المنتوج	قابلية الهضم	القيمة الحيوية	NPU	PER
حليب ابقار	96.0	85.0	90.0	3.2
حليب فرز مجفف	97.0	85.0	–	–
لحم بقري	97.0	74.0	76.0	2.4
جبنجدر	98.0	75.0	69.0	2.5
لحم دجاج	93.0	75.0	–	–
بيض دجاج	97.0	99.0	95.0	4.2
سمك	95.0	85.0	85.0	3.1

تأثير المعاملات الحرارية المختلفة على نوعية بروتينات الحليب الغذائية

وفر الاحماض الامينية وبروتينات الحليب تتأثر بواسطة بعض المعاملات الحرارية التي يتعرض لها الحليب خلال عمليات التصنيع المختلفة وتأثيرها على القيمة الحيوية لبروتينات الحليب (جدول-122)، القيمة الحيوية للحليب الخام تقل بعد المعاملة واكثر تاثير يحدث في الحليب المعقم، فان انخفاض النوعية الغذائية للحليب بواسطة المعامله الحرارية يسبب عدم توفر الحامض الاميني اللايسين في بروتينات الحليب، فالفقد في القيمة الغذائية مرتبط مع تداخل المجموعة الامينية للايسين مع اللاكتوز في تفاعل ميلارد الذي ينتج في عدم توفر اللايسين المرتبط (جدول –123).

جدول (122) تاثير المعاملة الحرارية على القيمة الحيوية لبروتينات الحليب.

نوعية الحليب	القيمة الحيوية	نوعية الحليب	القيمة الحيوية
حليب خام	84.0	حليب مكثف	85.0
حليب مبشتر	84.0	حليب مجفف بالرذاذ	84.0
حليب معقم	79.0	حليب مجفف بالاسطوانات	83.0
حليب مبخر	82.0		

جدول (123) توفر اللايسين (غم/غم نتروجين) في البروتينات بعد المعاملات الحرارية المختلفة.

نوع الحليب	محتوى اللايسين	نوع الحليب	محتوى اللايسين
حليب طازج	8.3	حليب مجفف بالرذاذ	8.0
حليب مبخر	7.6	حليب مجفف بالاسطوانات	7.1
حليب مجفف محروق	6.2	= = = منخفض النوعية	6.8

تقييم القيمة الحيوية لبروتينات الحليب من تقدير اللايسين المتوفر عندما الحليب يعرض الى معاملات حرارية مختلفة حيث ان بروتينات الحليب طرأت عليها تغيرات ويعتبر الحليب كمصدر غني للبروتين في التغذية سسيسبب انخفاض تكاليف انتاجة مقارنة الى البروتينات الاخرى المساوية له في النوعية الغذائية ويعتبر الحليب الفرز الجاف كمصدر لتوفر البروتين بسعر رخيص.

التغيرات خلال هضم البروتين: يحصل تحويل البروتينات في الغذاء الى الاحماض الامينية المكونه لها الذي تدخل مجرى الدم لايصالها الى خلايا النمو لتكوين البروتينات الذي يحتاجها الجسم أي نقص في البروتين او اضطراب في تمثيل البروتين الذي يخفض مقاومة الجسم للامراض والمتطلبات اليومية من البروتين هي 0,9 غرام/كغم من وزن الجسم، القيمة الغذائية للبروتين تحدد بكمية الاحماض الامينية الاساسية الموجودة بكمية اقل من اللازم، فأن الحليب يملك كمية عالية من اللايسين الا ان الرز والحنطة لا تفي بالمتطلبات الاساسية، نقص البروتين في الغذاء يؤدي الى مرض سوء التغذية الذي يعرف Kwashiorkor التي توجد في اطفال افريقيا والهند وهو يحدث عندما الطفل الاول يفطم مباشرة على اغذية منخفضة من البروتين ومرتفعة الكربوهيدرات، نقص توازن النتروجين ناتج عن زيادة في عملية هدم بروتين الخلايا الذي يحصل بعد فقد ترسيب الدهن لان تحطيم البروتين للانسجة يخفض بروتين الجسم بواسطة اكثر من 25% وناتج عن انخفاض في كتلة الخلية مما يقلل حجم السائل الخلوي، فأن فقد البروتين يسبب هزول مع فقد الوزن ثم ضمور او توقف نمو الامعاء، الكبد، القلب والعضلات بسبب هدم بروتين الخلايا فأن فقد وزن العضلات، القلب، الكبد يصل الى 30، 50، 60% على التوالي مما يحصل توقف نمو الجلد الذي يصبح نحيف ورقيق ومتعرج ومتشقق بسبب تأثيرها على عملية الهضم والامتصاص مما يخفض افراز الهرمونات ويسبب انخفاض التكاثر وافراز الحليب وزيادة حامض اليوريك كما يسبب فقر الدم وضعف مناعة الجسم من الامراض.

المراجع

1. Ganguli,N.C. (1974).Milk Proteins.Indian Council of Agricultural Research ,New Delhi.
2. Walstra,P. and Jenness,R. (1984)Dairy Chemistry and Physics ,John Wiley and sons ,New York.
3. Fox,P.F. and McSweeney,P.L.H. (1998) Dairy Chemistry and Biochemistry,Blackie Academic and Professional ,London.
4. Gardner,J.A. & Fox,F.W. (1925.The Prachitioner ,114:158.
5. Anantakrishnan,C.P. ;Dastur,N.N. & Kothawala,Z.R. (1943). Indian J. Vet. Sci. ,13: 297.
6. Webb,B.H.& ,Johnson,A.H.(1965).Fundamentals of dairy Chemistry,AVI publ. P.54.
7. Smith ,G.(2003) Dairy processing:improving quality.CRC press ,Washington ,Dc.
8. Mehra ,Rr. ;O,brein ,B. ;Connolly ,J.F. and Harrington ,D. (1999) Seasonal variation in the composition of Irish manufactiring and retail milk ,2.Nitrogen fraction.Irish J. Agri. Food Res. 38:65-74.
9. Akerstrom ,B. ;Flower,D.R. & Salier ,J.P. (2000)Lipcalin 2000 Biochem. Biophys. Acta 1482: 1-356.
10. Berliner,L.J. ,Meinholtz,D.C. ,Hirai,Y. et al (1991) Functional implication resulting from disruption of the calcium binding loop in bovine α–lactalbumin.*J.Dairy Sci.*, 74,2394-2402.
11. Holt,C.(1994).The biological function of casein,in Yearbook 1994,The Hannah Institute.Ayr,Scotland,pp.60-68.
12. Rowland ,S.J. (1938a) J. Dairy Res. 9:30.
13. Rowland ,S.J. (1938b) J. Dairy Res. 9:42.
14. Harland ,H.A. ;Coulter,S.T. and Jenness,R. (1955).J. Dairy Sci., 38:858.
15. Sen,K.C. & Dastur,N.N. (1947).Proc. 11th Int. Cong. Pure & Applied Chem. ,London ,3:271.
16. Parkash ,S. and Jenness,R. (1969) Dairry Sci. Abst.

17.Linderstrom-Lang,K. & Kodama,S. (1925) C.r. Trav.Lab. Carlsberg,16:-Linderstrom-Lang,K.(1929)C.R.Trav.Lab. Carlsberg,17:9.
18.Thompson,M.P.(1964) J.Dairy Sci. 47:1,261.
19.Jenness,R. & Patton,S. (1959).Principles of Dairy Chemistry,John Wiley & Sons,USA,p.101.
20.Kiddey,C.A. (1964) J. Dairy Sci. ,47:510.
21.Larson,B.L. & Jenness ,R. (1956) J.Dairy Sci. ,38:313.
22.Lindqvist,B.(1963) Dairy Sci. Abst. 25:257,299.
23.Gordon,W.G.;Semmett,W.F. ;Cable ,R.S. & Morris ,M. (1949) J. Amer. Chem. Sci. ,71:293.
24.Ganguli,N.C. (1968 a).Indian J.Vet. Sci. ,38: 1
25.Jolles,P. ;Alias,C. & Jolles,J. (1962a)Archs. Biochem. Biophys. ,98:36.
26.Jolles,P. ;Alias,C. & Jolles,J. (1962b) Biochem. J. , 84:71.
27.Manson,W. (1959)Nature ,Land,184:1,393.
28.Ganguli, N. C. & Prabhakaran ,R.J. & Iva,K.K.(1964) J.Dairy Sci. ,47:13.
29.Sanger,F. (1945)Biochem. J..39:507
30.Manson,W. (1961)Archs Biochem. Biophys. ,95:336.
31.Gotischalk,A. (1960) The Chemistry & Biology of sialic acids & related substances.Cambridge Unversity press.
32.Waugh,D.P. & ;Lunwin ,,M. ; Gillepic ,J.M.; Melton,B.;Foley , M. & Kleiner,E.J. (1962) J.Am. Chem. Soc. ,84:929.
33.Trucco,R.E. & Caputto,R. (1954) J.Biol. chem. ,206:901.
34.Cayen,M.W. ; Henneberby ,G.O. & Baker,B.E. (1962) J.Dairy Sci. 45: 706.
35.Marier,J.R.;Tessier,H. & Rose,D. (1963) J. Dairy Sci. ,46:373
36.Zittle,C.A. & Custer,I.H. (1965)J.Dairy Sci. ,49:788.
37.Swaisgood ,H.E.(1975)Methods of Gel electrophoresis of milk proteins ,American Dairy Science Association ,Champaign
38.Blumberg,B.S. & Tombs,M.P. (1958)Nature ,181:683 ,Il,pp.33.
39.Thompson,M.P.; Kiddy,C.A. ;Peppier,L. & Zittle ,C.A. (1962)
40.Nature 195:1001

41.Grosclaude,F. ;Pujolle ,J. ;Garnier,J. & Ribadeau Dumas,B.(1966)
42.Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys. ,6:215.
43.Grosclaude,F.;Mach,M.F. ;Mercier,J.C. ;Bonnemaire ,J.& Tessier,J.H. (1976) Am. Genet. Sel. Anim. ,8:1981.
44.Grosclaude,F.;Jourdrier,P.&Mahe,M.F. (1979) J.Dairy Sci. ,46:211.
45.Aschaffenburg,R.(1961) Nature ,192:431.
46.Aschaffenburg,R.;Sen,A. & Trompson,M.P. (1968) Com. Biochim physiol. ,28:177.
47.Schmidt,D.G.(1964) Biochem. Biophys. Acta,90:411.
48.Neelin ,J.M. (1964) J.Dairy Sci. ,47:506.
49.Woychik,J.H. (1964) Biochim. Biophys. Res. Commun. ,16:267.
50.Aschaffenburg,R. & Drewry,J. (1957,Biochem J. ,65:273.
51.Brunner,J.R. ,Ernstrom,C.A. , Hollis,R.A. ;Larson,B.L. ;Whitney,R & Zitltle ,C.A. (1960) J.Dairy Sci. ,43:901.
52.Eigel,W.N.,Butler,J.E., Ernstrom,C.A. et al (1984) Nomenclature of proteins of cow 's milk: fifth revision.*J. Dairy Sci.* ,67 1599-1631.
53.Jenness,R. ,Larson,B.L. & McMeekin ,T.L. *et al* (1956) Nomenclature of the proteins of bovine milk.*J.Dairy Sci.* 39,536-541.
54.Ng-Kwai-Hang,K.F. and Grosclaude , F. (1992) Genetic polymorphism of milk proteins ,in Advanced Dairy Chemistry,Vol.1: proteins ,(ed. .F.Fox) ,Elsevier Applied Science ,London,pp405-455.
55.Rose,D ,Brunner,J.R. ,Kalan,E.B. et al (1970) Nomenclature of the proteins of cow,s milk:3rd Rev..*J.Dairy Sci.* ,53 ,1-17.
56.Thompson,M.P.,Tarassuk ,N.P. Jenness ,R. et al (1965) Nomenclature of the proteins of cow's milk ,2nd Rev.*J.Dairy Sci.* ,48,159-169.
57.Swaisgood,H.E.(1992)Chemistry of the caseins ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.1: proteins ,(ed. P.F.Fox),Elsevier Applied Scince ,London,pp.63-110.
58.Grosclaude,F.; Mahe,M.F. ;Mercier,J.C. & Ribadeau-Dumas,B. (1972)Eur. J. Biochem. ,26:328.

59.Grosclaude,F.; Mahe,M.F. & Ribadeau-Dumas,B.(1973) Eur.J. Biochem. , 40:323.
60.Brignon,G. ;Ribadeau –Dumas,B. ;Mercier,J.C. ;Pelissier, J.P. & Das,B.C. (1977)FEBS Lett. ,76:274.
61.Brignon,G.;Ribadeau–Dumas,B.; Grosclaude,F. &Mercier,J.C.(1970) Eur.J. Biochem. ,22:179.
62.Mercier,J.C.;Uro,J. ;Ribadeau Dumas,B. & Grosclaude,F. (1972) Eur. J. Biochem. ,27: 535.
63.Jolles,P. ;Alias,C. & Jolles,J. (1970)Hel.Chim ,Acta ,53:1918.
64.Jandal,J.M. (1999) Effect of mastitis on milk production ,composition and quality.*Bovine and ovine J.* ,20,20-26.
65.Pyne,G.T. (1955) Dairy Sci. Abst. ,17:531.
66.Waugh,D.P. (1967)Milk protein seminarmCornell university.
67.Rose,D. (1965)J.Dairy Sci. ,48: 139.
68.Rose,D. & Colvin,J.R. (1966)J.Dairy Sci. ,49: 1,091
69.Morr,C.V.(1967)J.Dairy Sci. ,50:1,744.
70.Schmidt,D.G. (1982) Associationof caseins and casein micelle structure ,in Developments in Dairy Chemistry ,Vol.1:proteins ,(ed.) P.F.Fox,Applied Sci. Publishers ,London ,pp61-86.
71.McMahon, D. J. and Brown ,R.J. (1984) Composition, structure and integrity of casein micelles: A review. *J.Dairy Sci.* ,67,499-512.
72.Farrell,H.M.Jr(1988)Physical equilibria: proteins , in fundamentals of dairy chemistry ,3rd edn (ed. N.P. Wong), van Nostrand Reinhold ,New York ,pp. 461-510.
73.Holt,C.(1992)Structure and stability of bovine casein micelles .*Adv. prot.chem* ,43,63-151.
74.Rollema,H.S.(1992)Casein association and micelle formation ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.1:proteins ,(P.F.Fox ,Elsevier Applied Science , London ,pp.111-140.
75.Visser,H.(1992)A new casein micelle model and its consequences for pH and temperature effects on the properties of milk min protein Interactions ,(ed. H.Visser) ,VCH ,Weinheim ,pp.135-165.

76.Waugh,D.P. (1958)Discus Faraday Soc. ,65: 793.
77.Rose,D. (1969) Dairy Sci. Abst. ,31: 171.
78.Waugh,D.F.(1967) Milk protein seminor,cornell University.
79.Waugh,D.P. & Noble,R.W. (1965)J.Am. chem.Soc. ,77: 311.
80.Webb,B.H. ,Johnson,A.H. and Alford ,J.A. (1974) Fundamentals of Dairy Chemistry ,3rd edn. ,AVI publishing ,Westport ,CT.
81.Holt,C. and Sawyer,L.(1993)Caseins as rheomorphic proteins : Interpretation of primary and secondary structures of α_{s1}-cn , β-cn , κ-cn.*J. chem. Soc. Faraday Trans.*,89 ,2683.
82.Fox,P.F.(1982)Developments in Dairy Chemistry ,Vol.1: proteins ,Applied Science Publishers,London.
83.Fox,P.F. (1989a)Developments in dairy chemistry ,Vol.1: proteins ,Applied Science Publishers ,London.
84.Warner,R.C. (1944) J. Am. Chem. Soc. ,66: 725.
85.Hipp,N.J.;Groves,M.L.;Custer,J.H.& McMeekin,T.L.(1952)J.Dairy Sci.,35:272.
86.Karambelkar,P.V. ;Patwardhan ,V.N. & Srinyvasan, A3.(1950a) Indian J. med. Res. 38:241.
87.Karambelkar,P.V. ;Ramasarma,G.B. & Srinyivasan,A. (1950b) Arch. Biochem. ,26:97.
88.Ray,N.J. (1947)Indian Chem. Soc. ,10:60.
89.Ernstrom,C.A. & Titsler,R.P. (1963) Fide Webb ,B.H. & Johanson ,A.H. (1965_Fundamentals of Dairy Chemistry,AVI publish. & Co.,USA.p. 590,
90.Berridge ,N.J.(1952a)J.Dairy Res. 19:228
91.Berridge ,N.J.(1952b) Analyst Lond. ,77:57.
92.Gupta ,S.K. & Ganguli,N.C. (1967a)Indian J.Biochem. ,4:47
93.McKenzie, H.A.(1970)Milk Proteins:Chemistry and Molecular Biology ,Vol.1 ,Academic press,New York. McKenzie ,H.
94.A.(1971) Milk proteins:Chemistry and molecular Biology
95.,Vol.2 ,Academic press ,New York.
96. McKenzie,H.A.(1971)β–lactoglobulins,in milk proteins ,Chemistry and Molecular Biology ,Vol. II,(ed

97. H.A.McKenzie) ,Academic press,New York ,pp.257-330.
98. Hambling ,S.G. , McAlpine , A.S. and Sawyer,L.(1992) β–lactoglobulin ,in Advanced dairy chemistry,Vol.1: proteins,(ed. P.F.Fox),Elsevier Applied Science ,London ,pp.63-151.
99. Palmer,A.H. (1934) J.biol. chem. ,104:359.
100.Piez,K.A. ;Davie,E.W. ;Folk ,J.E. & Gladner.J.A. (1961) J. biol. Chem. ,236:912.
101.Bell,K. ;Mckenzie,H.A. & Shaw,D.C. (1968) Biochem. Biophys. Acta ,154:284.
102.Mawal,R.B.;Barnabas,T.& Barnabas,J. (1965) Nature ,Lond. ,205: 175.
103.Phillips,N.I. & Jenness ,R. (1965) Biochim. Biophys. Res. Commun. ,21:16.
104.Kalan,E.B. ;Greenberg,R. & Walter,M. (1967)J.Dairy Sci. ,50:949.
105.McMeekin ,T.L. (1967).Adv. Protein chem. ,22:55.
106.Swaisgood,H.E.(1982)Chemistry of milk proteins ,in Developments in Dairy Chemistry ,Vol.1:proteins ,(ed. P.F.Fox),Applied Science Publishers , London,pp.1-59.
107.Larson,B.L. & Jenness,R. (1956) J.Dairy Sci ,38:313.
108.Kronman,M.J.(1989)Metal-ion binding and the molecular conformational properties of α-lactalbumin.Crit. Rev. Biochem Mol.Biol.,24,565-667.
109.Brew,K. and Grobler,J.A.(1992). α-lactalbumin ,in Advanced dairy chemistry,Vol.1:Proteins ,(ed.P.F.Fox) Elsevier Applied Science ,London ,pp.191-229.
110.Ebner,K.E. & Brodberg,U. (1968).J.Dairy Sci.,51:317.
111.Ebner,K.E. ;Denton,W.L. & Brudberg,U. (1966) Biochim. Biophys.Res. Commun. ,24:232.
112.de Wit ,J.N.(1989a)Functional properties of whey proteins,in Developments in Dairy chemistry,Vol.4: Functional milk proteins, (edP.F.Fox), Elsevier Applied Science ,London ,pp 285-321.
113.Marshall,K.R.(1982)Industrial isolation of milk proteins:whey proteins ,in Developments in Dairy Chemistry,Vol.1:Proteins (ed. P.F.Fox),Applied Science Publishers ,London Pp.339-373.

114.Morr,C.V.(1989)Whey proteins:manufacture ,in Developments in dairyChemistry,Vol. 4: functional milk proteins(ed. P.F. Fox),Elsevier Applied Science ,London ,pp.245-284.
115.Muller,L.L. (1982)Manufacture of casein,caseinates and casein co-precipitates,in Developments in Dairy Chemistry ,Vol.1: proteins,(ed. P.F.Fox) Applied science Publishers ,London ,pp.315-337.
116.Mulvihill,D.M.(1992)Production,functional properties and utilization of milk proteins,in Advanced Dairy Chemisrty ,V0l.1:proteins,(ed. P.F.Fox),Elsevier Applied Science London ,pp.369-404.
117.Sorensen,M.& Sorensen,S.P. (1939) C.r. Trav. Lab. Carlsberg ,23:55.
118.Jacobson,C.E.(1949) C.r. Trav. Lab. Carlsberg,26:455.
119.Armstrong,J.M.;Mckenzie ,H.A. & Sawyer ,W.H. (1967)Biochem Biophys. Act ,147:60.
120.de Wit,J.N.(1989b)The use of whey protein products , in Developments in dairy chemistry ,Vol. 4: Functional milk proteins ,(ed. P.F.Fox),Elsevier Applied Science ,London ,pp. 323-345.
121.McMeekin ,T.L. & Groves,M.L. (1963)fundamentals of Dairy chemistry,ed. Webb,B.H. & Johns ,A.H. ,AVI publish. & Co. ,USA,P.374.
122.McKenzie,H.A.(1970)Milk proteins:chemistry and Molecular Biology,Vol.1,Academic press,New York.
123.Fox,P.F.& Flynn,A(1992)Biological properties of milk proteins,in Advanced dairychemistry ,Vol.1: proteins (ed. P.0F.Fox),Elsevier Applied Science ,London,pp. 255-284.
124.Haggarty ,N.W. (2003).Milk proteins:minor proteins ,bovine serum albumin & vitaminb –binding proteins.In encyclopedia of dairy sciences ,H.Roginsk ;J. Fuquay & P.F. Fox ,ed ,academic press ,London ,pp.1939-1946.
125.Campbell ,B. & Peterson,W.B. (1963) Dairy Sci. Abst. 25:345.

126.Larson,B.L.(1992)Immunoglobulins of the mammary secretions ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.1: proteins ,(ed. P.F.Fox) ,Elsevier Applied Science ,London,pp.231-254.Hanson,L.A.(1960)Int. Archs. Allergy Appl. Immun. ,17:45.
127.Muralt, G.;Von Gugler ,E. & Roubt ,D.L. (1964) Immunoelectroph. Analysis ,ed. Grabor ,P. & Burtin, P.Elsvier publ. Co. p.261.
128.Osborne,T.S. & Wakeman,A.J. (1918) J.bio;. Chem., 33:243.
129.Rowland ,S.J. (1937) J. Dairy Res.,8:6.
130.Ganguli,N.C. ; Gupta,B.S. & Bhalerad,V.R. (1966) XVII Int. Dairy Congr. P.301.
131.Joshi.V.K. ;Ganguli,N.C. & Bhalerao,V.R. (1967) Indian J.Dairy Sci. 20:41.
132.Gupta ,S.K. ; Ganguli,N.C.& Bhalerao,V.R. (1969a) Indian J. Dairy Sci.,22:48.
133.Gupta ,S.K. ; Ganguli,N.C.& Bhalerao,V.R. (1969b) Indian J. DairySci.,22:52.
134.Groves,M.L. (1966) J.Dairy Sci. ,49: 204
135.Gordon,W.G.;Fiegler ,J. & Basch ,J.J. (1962) Naturwissench. ,45:340.
136.Lonnerdal,B. and Iyer,S.(1995)Lactoferrin: Molecular structure and biological function:Ann. Rev. Nutr. ,15 ,93-110.
137.Hutchens,T.W. and Lonnerdal ,B.(1996)Lactoferrin: structure and function ,Chapman and Hall,London.
138.Jandal,J.M.(1990) Lactoferrin in milk ,Beverage and Food World,June Issue,India.
139.Lonnerdal,B.(2003).Lactation ,in Advanced Dairy Chemistry,Vol.1,proteins m3rd edn. ,P.F. Fox & P.L.McSweeney ,eds. Kluwer academic –Plenum press ,New York ,pp.449-466.
140.Groves M.L. & Greenberg,R. (1982)Isolation ,characterization & amino acid composition of a new crystalline protein ,lactollin , from milk.Biochem. 2: 814-817.
141.Leeuwenhoek ,A. (1964) phil. Trans ,R.Soc. ,9:102.

142.Wooten ,L. ;Shulze,R.A. ;Lancer,R.W. & Linder ,M.C. (1996) Ceruloplasmin is found imn milk and amniotic fluid and may have a nutritional role.Nutr. Biochem. ,7: 632-639.
143.Bayless,K.J. ; Davis ,G.E. & Meininger ,G.A. (1997). Isolation and biological properties of osteopontin from bovine milk.Prot. Expr. Purrif., 9: 309-314.
144.Parodi ,P.W. (1997) cow,s milk folate binding protein: its role in folate nutrition.Aust. J.Dairy Techn. ,52: 109-118.
145.Strydom ,D.J. (1998) The angiogenins ,Cell Mol. Life Sci. 54: 811-824.
146.Wilson ,W.E. ;Lazarus ,L.H. & Tomer,K.B. (1989). Bradykinin & Kininogens in bovine milk.J.Biol. Chem. 265: 17777-17783
147.Patton,S. ;Carson , G.S. ;Hiraiwa,M. ;O,brein ,J.S. & Sano,A. (1997)Prosaposin ,a neurotrophic factor , presence & properties in milk.J. Dairy Sci. 80: 264-272.
148.Gobbetti,M. ;Stepamiak ,L. ; De Asngelis ,M. ; Corsetti ,A. & Di Cagno ,R. (2002). Latent bioactive peptides in milk proteins: proteolyti activation & significance in dairy products <Crit. Rev. Food Sci. Nut. 42:223-239.
149.Pihlento-Leppala,A. (2003).Milk proteins: bioactive peptides ,in encylopedia of dairy sciences ,H. Roginski ,J. Fuquay ,& P.F.Fox eds academic press ,London ,pp. 1960-1967.
150.Fitz-Gerald ,R. & Meisel ,H. (2003).Milk protein hydrolyzates & bioactive peptides ,in advanced Dairy Chemistry ,Vol.1.proteins ,3rd edn. ,P.F. Fox & P.L. McSweeney
151.Brody,E.P.(2000)biological activities of bovine glycopeptide.Brit. J.Nut. ,84 ,suppl. 1 ,S 39 –S46
152.Maubois ,J.L.; Leoni ,J. ;Trouve ,R. & Bouaallab.S.(1991) Lait ,71: 249-255.
153.Bouhallab ,S. ; Favrot ,C. & Maubois ,J.L. (1993).Growth –promoting activity of tryptic digests of caseinomacropeptide for Lactococcus lactis.Lait ,73: 73-77.

154.Nayak,S.K. ,Pattnalk,P. ,Arora,S. and Sindhu,J.S.(1999) Functional peptides from milk proteins.Indian Dairyman ,51,29-34.
155.Fox ,P.VF. (1989b) Developments inDairy Chemistry. Vol.4: functional proteins , Elsevier Applied Science Publishers ,London.
156.Fox,P.F. and Mulvihill,D.M.(1992) Developments in milk protein processing.Food Sci. Technol..Today ,7,152-161.
157.Chandan,R.C. ,(2001)Functional foods and bioactive dairy ingredients.Indian Dairyman ,53,43-54.
158.Fox ,P.F.(1992)Advanced Dairy Chemistry,Vol.1: Milk proteins ,Elsevier Applied Science Publishers ,London.
159.Kinsella ,J.E.(1984)Milk Proteins:physicochemical and functional properties.CRC Crit.Rev.Food Sci.Nutr. ,21 ,197.
160.Sharma,R., Saurendranath ,B. and Sharma,V. (2000) Indicators to assess the intensity of heat treatments in milk and milk products.Indian Dairyman ,52,45-52.
161.Jandal,J.M.(1988)Association –dissociation of milk proteins:A review ,Indian J. Dairy Sci. ,41,5-7.
162.Ono,T. and Obata,T. (1989)A model for the assembly of bovine casein micelles from F2 and F3 subunites.J.Dairy Res. ,56,453-461.
163.Tumerman ,L.& Webb,B.H. (1965in:Fundamentals of Dairy chemistry ,p.506 (ed.) B.H. Webb and A.H. Johnson ,AVI publi. & Com. ,USA.
164.McMeekin ,T.L. (1952).J. Milk Fd. Techn. ,15:1349.
165.Haller,H.S. & Paliansch ,M.J. (1957) J. Dairy Sci.,40:598.
166.Kenkare ,D.B. & Hansen ,P.M. (1967) J. Dairy Sci.,50:135.
167.Fox ,K.K. ;Harper,M.K. ;Holsinoer ,V.H. & Pallansch ,M.J. (1967) J.Dairy Sci. 50:443.
168.Belec ,J. And Jenness,R.(1962a) J.Dairy Sci. ,45:12.
169.Belec ,J. And Jenness,R.(1962b) J.Dairy Sci. ,45: 20.
170.Josephson ,R.V. ;Themas,E.L. ;Morr,C.V. & Coulter,S.T. (1967) J. Dairy Sci.,50:1376.
171.Larson ,B.L. & Rolier,G.D. (1955) J.Dairy Sci. ,38:375.

172.Della Monica ,E.B. ;Custer,J.H. & Zittle ,C.A. 1958 J.Daiy Sci. 41:465.
173.Sawyer,W.H. ;lCoulter,S.T. & Jenness,R. (1963).J.Dairy Sci. 46:564.
174.Mercier,J.C. and Gaye,P.C.(1983)Milk protein syntheses ,in Biochemistry of lactation ,(ed. T.B. Mepham) ,Elsevier Amsterdam ,pp.177-227.
175.Mepham,T.B.(1987)Physiology of lactation ,open university press, Milton ,Keynes ,UK.
176.Mepham,TB., Gaye ,P. ,Martin,P. and Mercier,J.C.(1992) Biosynthesis of milk proteins ,in Advanced Dairy chemistry Vol.1:proteins(ed.P.F.Fox)ElsevierApplied Science ,London ,pp.491-543
177.Folley,S.J. (1949)Biol. Rev. ,24: 316.
178.Folley,S.J.(1961) Dairy Sci. Abst. ,23:511.
179.Larson,B.I.(1963)J.Dairy Sci. ,48:133.
180.Larson,B.I.(1969)J.Dairy Sci. ,52: 737.
181.Richardson,T. Oh,S. ,Jimenez –Flores ,R. et al (1992) Molecular modeling and Genetic enginering of milk proteins ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.1: proteins, (ed. P.F.Fox) Elsevier Applied Science,London ,pp545-577.
182.Mepham ,T.B. ,Gaye,P. and Mercier,J.C. (1982). Biosynthesis of milk proteins ,in Dairy chemistry ,Vol.1: proteins,(ed. P.F.Fox),ElsevierApplied Science ,London ,pp.115-156.
183.Perlmann,G.E. (1955) Adv. Protein Chem. 10:1.
184.Burnett,G. & Kennedy,E.P. (1954) J. Biol. Chem. ,211:909.
185.Schmidt,D.G.&Davidson,H.M.(1956).Biochem.Biophys. Acta,19:116.
186.Sundararajan,T.A. ;Sampath Kumar ,K.S. & Sarma,P.S. (1957) biokhimiya ,22: 135.
187.Sundararajan,T.A. ;Sampath Kumar ,K.S. & Sarma,P.S. (1958) Biochim.biophys. Acta ,29:449.
188.Avis,P.G. ;Bergel,F. & Bray,R.C. (1955)J. Chem. Soc. P:1100.
189.Avis,P.G. ;Bergel,F. & Bray,R.C.((1956) J. Chem. Soc. P:1219.

190.Babad,H. & Hassid ,W.Z. (1964) J. biol. Chem. 239:945.
191.Babad,H. & Hassid ,W.Z. (1966) J. biol. Chem. 241:672.
192.Barry,J.M. (1961)In Milk:the mammary gland and its secretion,Vol. P.369 (ed.) S.K. Kon & A.T. Cowie ,Academic press,Inc,New York.
193.Bernhart,F.W.(1961) Correlation between growth –rate of th sucking of various species and the percentage of total calories from protein in the milk.Nature ,191,358-360.
194.Bhavani ,B. (1960) Indian J. med. Res. 48:654.
195.Bhagvat ,K.& Sreeramamurthy ,V.V.(1944) Indian J. med. Res. ,32: 145.
196.Bhatia,K.L.(1997)Protective proteins of milk.Indian Dairyman,49,11-20
197.Bingham,E.W. & Zittle,C.A. (1962)Biochem. Biophys. Res. Commun. ,7:408.
198.Bingham,E.W. & Zittle,C.A. (1963)Archs. Biochem. Biophy. ,101:471.
199.Brodberg,U. ;Denton,W.L. ;Tanahash,N. & Enber,K.E. (1967)J. Biol. Chem. 242:391.
200.Cannan ,R.K. ;Palmer,A.H. & Avery,R.J. (1961) Can. J. Comp. Med. ,25:13.
201.Chandan,R.;Owen,E.G. & Cramond,B. (1951) Br. J. Nut. 5:228.
202.Chandan,R. & Shahani,K.M.(1964)J.Dairy Sci. ,51:606.
203.Demuth,F. (1925)Biochem. J. ,159:414
204.Ebner,K.E. ; Tanahashi,N. & Brodberg,U. (1967)Fedn. Proc. Fedn Am. Soc. Exp. Biol. ,26:358.
205.-Fox,P.F. and McSweeney,P.L.H. (2003)Advanced Dairy Chemistry ,Vol.1.proteins ,3rd edn. Kluwe academic – Plenum publ. ,New York.
206.Girt,V.K. ;Rao,PB.& Rajagopalan,R. (19058) Fd. Res. ,18:217.
207.Gordon,W.G. & Whittier,E.O.(1965) Fudamentals of Dairy
208.Chemistry,ED. Webb,B.H & Johanson,A.P. ,AVI publi. p.45
209.Graham,W.R. & Kay,H.D. (1933) J.Dairy Res. ,5:54.
210.Greenbank ,G.R. & Pallansch ,M.J. (1962) J.Dairy Sci. ,45:440.

211.Groves,M.L. (1965) Biochem. Biophys. Acta ,100:154.
212.Gudnason ,G.V. & Shipe ,W.F.(1962) J.Dairy Sci. ,45:440.
213.Hwang,Q. ;Ramachandran,K.S. & Whittney ,R. (1967) J. Dairy Sci.,50:723.
214.Jakob,E. and Puhan,Z.(1992) Technological properties of milk as influenced by genetic polymorphism of milk protein –areview.Inter.Dairy J. ,2 ,157-178.
215.Jandal ,J.M. (2000) Off-flavour in milk.Beverage and Food World ,27 ,35-37.
216.Jenness,R.(1964) J.Dairy Sci.,47:210.
217.Jolles,P. & Jolles,J.(1961)Nature ,Lond. ,192:1187.
218.Jolles,P. and Fiat,N.(1979)The carbohydrate proteins of milk glycoproteins.J. Dairy Res. 46,167-191.
219.Kanan,A. & Basu,K.P. (1951a)) Indian J.Dairy Sci.,4:8.
220.Kanan,A. & Basu,K.P. (1951b)) Indian J.Dairy Sci.,4:68.
221.Kay,H.D. & Mullen,J.E.C. (1950a) Indian J.Dairy Res.,17:288.
222.Kay,H.D. & Mullen,J.E.C. (1950b) Indian J.Dairy Res.,17:295.
223.Kay,H.D. & Mullen,J.E.C. (1950c) Indian J.Dairy Res.,17:302.
224.Kay,H.D.; Aschaffenberg,R. & Mullen,J.E.C. (1949)proc. 12th Int. Dairy Cong. 2:743
225.Keenan ,T.W. and Dylewski,D.P. (1985)Aspects of intracellular transit of serum and lipid phases of milk. J.Dairy Sci. ,68 ,1025-1040.
226.King,N.(1955).The milk fat globule membrane mFarnham Royal,England.
227.Kumosinski,T.F. and Farrell,H.M. Jr.(1994)Solubility of proteins ,salt –water interactions ,in protein functionality in food systems,(eds N.S. Hettiarachchy and G.R. Ziegler) ,Marcel Dekker ,New York ,pp. 39-77.
228.Kumosinski, T.F. ,Brown,E.M. and Farrell,H.M.Jr. (1993a) Three-dimensional molecular modeling of bovine caseins: An energy –minimized α–casein structure.J.Dairy Sci. ,76 ,931-945.

229.Kumosinski,T.F. ,Brown ,E.M. and Farrell,H.M.Jr. (1993b) Three –dimensional molecular modeling of bovine caseins: a refined ,energy –minimized κ-casein structure.J.Dairy Sci.,76,2507-2520.
230.Larson,B.L. & Kendall,K.A.(1957)J.Dairy Sci. 40:377..
231.Maasz,C.(1909) Milchw. Zentbl.,5:329.
232.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C.(1968a)Milchwiss.,23:561.
233.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C.(1968b)Indian Dairy Sci..,21: 129.
234.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C.(1968c)Indian Dairy Sci..,22: 193.
235.Martin,P. ,Brignon,G. ,Furet,J.P. and Leroux,C. (1996)The gene encoding αs1-cn is expressed in human mammary epithelial cells during lactation.Lait ,76,523-535.
236.McMeekin,T.L. (1954).The proteins ,vol.II ,part A ,p.389.
237.Meister,A. (1963) Biochemistry of the amino acids ,Vol. 1 ,academic press ,Inc. ,New York,p.439.
238.Mellon,E.F.;Korn, A.H. & Hoovers,S.R. (1953) J. Am. chem. soc. ,75:1,675.
239.Mepham,T.B.(1983)Biochemistry of laction ,Elsevier ,Amesterdam.
240.Modi,V.V. ;Owen,E.C. & Proudfoot,R. (1959) Pro. Nutr. Soc. 18:1
241.Morton,R.K. (1953) Biochem.J. ,55:795.
242.Murphy,J.F. and Fox,P.F. (1991)fractionation of sodium caseinate by ultrafiltration.Food Chem. ,39,27-38.
243.Nrrschmann,H.(1949) Helv. Chem. Acta ,32:1,258. Papiz.M.Z. ,Sawyer,L. , Eliopouloes ,E.E. et al (1986) The structure of beta lactoglobulin and its similarity to plasma retinol-binding protein.Nature ,324 ,383-385.
244.Payer,T.A. (1964) Milchw. Farsch. ,16:457.
245.Polis,B.D. & Shmukier ,H.W. (1953) J.biol.Chem. ,201:475.
246.Ribadeau –Dumas,B. ;Brinnon,G. ;Grosclaude,F. & Mercier,J.C. (1972) Eur. J. Biochem. ,25:505
247.Safewar,M. M. & Said ,M. (1956) Int. Dairy Cong. ,3: 510.

248.Sjostrom ,G. (1949) proc. 12th int. Dairy Cong. ,2:743.
249.Shahani,K.M. (1966) J. Dairy Sci.,49:907.
250.Singh ,H. ,Fox ,P.F. and Cuddigan,M.(1993) Emulsifying properties of protein fractions prepared from heated milk Food Chem.,47,1-6.
251.Stewart,R.A. ;Platon,E. & Kelly ,V. (1958) J.biol. chem. ,232: 777.
252.Sutermeister,E. & Browne,F.LK. (1939)Casein & its industrial application. Reinhold publ. Corporation ,new York.
253.Whitney,R. McL., Brunner,J.R. ,Ebner,K.E. et al (1976) Nomenclature of cow,s milk: 4th Rev..J.Dairy Sci. ,59,795.Wong,N.P. ,Jenness ,R. ,Keeney ,M. and Marth,E.H. (1988) Fundamentals of Dairy Chemistry ,3rd edn. ,AVI publihing ,Westport,CT.
254.Zittle ,C.A.(1964) J.Dairy Sci. ,47:202.
255.Zittle ,C.A. & Della Monica,E.S.(1950a)Archs Biochem. ,26:112.
256.Zittle ,C.A. & Della Monica,E.S.(1950b)Archs Biochem., biophs ,26:135
257.Zittle,C.A.& Della Monica,E.S.(1952a)Archs Biochem., biophs ,35: 321.
258.Zittle ,C.A. & Della Monica,E.S.(1952b)Archs Biochem. ,35:321.
259.Zittle,C.A.;DellaMonica,E.S.; Custer,I.H. & Rudd,R.K. (1965a) J.Dairy Sci. ,3 9:532.
260.Zittle,C.A.;DellaMonica,E.S.; Custer,I.H. & Rudd,R.K. (1965b) J.Dairy Sci. ,3 9:528.

الفهرس

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة
9. تقدير مركبات الكبريت	457
10. دليل نتروجين بروتين الشرش	457
11. التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين	458
12. تخثر الحليب بالمنفحة	458
البروتينات والببتيدات الفعالة حيويا	458
1. اللاكتوبيروكسيديز	459
2. اللاكتوترانزفيرين	460
3. الكلوبيولينات المناعية	461
4. البروتينات المرتبطة بالفيتامينات	461
5. عوامل النمو	461
6. عوامل بيفيدس	462
7. محللات بروتين الحليب	464
أ. الببتيدات الكبيرة	464
ب. الببتيدات الفسفورية	464
ج. كيزينو مورفينات	464
د. الببتيدات المحورة مناعيا	465
ه. الببتيدات المحورة من اللويحات	465
و. مثبط انزيم امينو ببتيديز	466
ز. الببتيدات المرتبطة مع كالموديولين	466
ح. الببتيدات القاتله للبكتريا من لاكتوترانزفيرينات	466
ط. الببتيدات المضاد للبكتريا	467
تخليق وإفراز بروتينات الحليب	467
مصدر الاحماض الامينية	467
نقل الاحماض الامينية	468
تخليق بروتينات الحليب	468
مولدات بروتينات الحليب	470
تحويرات السلسلة الببتيدية المتعددة	472

الموضوع	الصفحة

الموضوع	الصفحة

كيمياء الالبان

الجزء الأول



دار المستقبل
ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن
info.daralmostaqbal@yahoo.com
مختصون بإنتاج الكتاب الجامعي





دار البداية ناشرون وموزعون
عمان - وسط البلد - تلفاكس 4640679 6 962+
ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن
Info.daralbedayah@yahoo.com
خبراء الكتاب الأكاديمي